

ZUR LOGISCHEN REKONSTRUKTION

DER THERMODYNAMIK

Eine wissenschaftstheoretische Analyse

Carlos-Ulises Moulines

1975

ZUR LOGISCHEN REKONSTRUKTION

DER THERMODYNAMIK

Eine wissenschaftstheoretische Analyse

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs 10

(Philosophie, Wissenschaftstheorie und
Statistik)

der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Carlos-Ulises Moulines

aus Caracas, Venezuela

München 1975

Referent: Prof. Dr. W. Stegmüller

Korreferent: Prof. Dr. M. Käsbauer

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1975

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen
Austauschdienstes



INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
Anmerkungen zur Symbolik	8
KAP. I: WAS IST EINE OPERATIONELLE BASIS FÜR DIE THERMODYNAMIK	10
Die Grundbegriffe	10
Abgeleitete Begriffe	22
Verzweigungslose Relationen	24
Der Systembegriff	26
KAP. II: DER THERMODYNAMISCHE THEORIENRAHMEN	31
Entropie und Energie	32
Thermodynamische Koordinaten	38
Gleichgewichte und die Extremalprinzipien von GIBBS	44
KAP. III: DIE LOGISCHE STRUKTUR DER EINFACHEN THERMODYNAMIK DES GLEICHGEWICHTS	48
Inhaltliche Überlegungen zur Rekonstruktion	49
Allgemeine mathematische Begriffe	66
DIE LOGISCHE STRUKTUR DER THEORIE DER EINFACHEN THERMODYNAMIK DES GLEICHGEWICHTS	70
Der Strukturrahmen	70
Entropische und energetische Darstellung	80
Abgeleitete Begriffe	81
Extensive und intensive Größen	81
Die allgemeinen Constraints oder Neben- bedingungen	84
Allgemeine Eigenschaften von SK^{Th}	95

ERWEITERUNGEN DES STRUKTURKERNS	101
Das Gesetz von NERNST	101
Ideale Gase	103
Schlußbetrachtungen	108

LITERATURVERZEICHNIS	110
----------------------	-----

EINLEITUNG

Aufgabe der Wissenschaftstheorie ist es — unter anderem — konkret vorgegebene Teile aus der Naturwissenschaft logisch zu analysieren und zu rekonstruieren. In dieser Arbeit wird versucht, eine solche Aufgabe für einen bestimmten Teil der Physik, nämlich für die sog. klassische bzw. phänomenologische Thermodynamik, teilweise zu erfüllen. Es wird hier nicht der Anspruch erhoben, eine vollständige Rekonstruktion der Thermodynamik zu liefern; es wird lediglich versucht, erstens ein allgemeines Bild der logischen Struktur der Thermodynamik zu skizzieren, zweitens einen bestimmten wissenschaftstheoretischen Ansatz, nämlich SNEEDs Metatheorie, auf einen Teil der Thermodynamik anzuwenden.

Gegenstand der wissenschaftstheoretischen Untersuchungen sind — unter anderem — physikalische Theorien und Strukturen. Dies sind "platonische" Entitäten, die nicht materiell in der realen Welt vorgegeben sind. Sie werden aber durch materielle Gegenstände vermittelt, nämlich durch Bücher, Aufsätze, usw., die von bestimmten Personen zu bestimmten Zeiten verfaßt worden sind. Der Wissenschaftstheoretiker muß also, bevor er zur Darstellung der logischen Struktur eines Physik-Teils kommt, zunächst einmal die relevanten Bücher, Aufsätze, usw., in denen der Physik-Teil dargestellt wird, logisch analysieren. Deswegen ähnelt die Arbeit des Wissenschaftstheoretikers in einer gewissen Hinsicht der des Philologen oder Literaturkritikers. Ein wesentlicher Unterschied liegt allerdings darin, daß diese "quasiphilologische" Analyse für den Wissenschaftstheoretiker nur ein Mittel zum Zweck ist: Der Zweck ist die Darstellung der logischen Struktur des Physik-Teils "an sich".

Wir sprechen absichtlich von "Physik-Teil" und nicht von "physikalischer Theorie". Der Term "physikalische Theorie" ist im Alltagssprachlichen Gebrauch mehrdeutig. Manchmal bedeutet "physikalische Theorie" eine konkret angebbare mathematische Struktur, mit deren Hilfe konkrete empirische Aussagen über die Welt gemacht werden: Man spricht z.B. von der "Gravitationstheorie". Andererseits wird unter "physikalischer Theorie" auch ein allgemeineres, abstraktes Gerüst verstanden, dessen empirischer Inhalt nicht eindeutig festgelegt ist: Man spricht z.B. von der "Theorie der Mechanik".

J.D. SNEED hat in The Logical Structure of Mathematical Physics einen logisch präzisen Begriff von "Theorie" vorgeschlagen, der von W. STEGMÜLLER in Theorienstrukturen und Theoriendynamik aufgegriffen und formaler dargestellt wird. Wir werden uns hier im wesentlichen an diesen Vorschlag halten, gemäß dem unter "(physikalischer) Theorie" weder eine sehr allgemeine, noch eine sehr konkrete physikalische Struktur verstanden wird; bei SNEED ist nur die klassische Partikelmechanik eine Theorie, nicht aber das Gravitationsgesetz oder die Mechanik schlechthin: Jenes ist ein Teil der Theorie der klassischen Partikelmechanik, diese ist etwas "größeres", das den Rahmen der klassischen Partikelmechanik sprengt.

Dieses Verständnis von "Theorie" ist zunächst eine rein terminologische Festsetzung, und es wäre sinnlos über Worte zu streiten. Auf jeden Fall zeigt es sich, daß diese Festsetzung wissenschaftstheoretisch fruchtbar ist: Dadurch wird die Physik in einzelne Teilstücke zerlegt, über die man sehr interessante logische Betrachtungen anstellen kann.

Daß dieser Theoriebegriff sinnvoll für eine adäquate Rekonstruktion der Physik verwendet werden kann, hat SNEED selber bei der Rekonstruktion von drei "Teilstücken" der klassischen Mechanik exemplarisch gezeigt: ausführlich bei der

klassischen Partikelmechanik, weniger ausführlich bei der Lagrangeschen Mechanik und bei der Mechanik starrer Körper. Man kann die Frage stellen, ob der SNEEDsche Ansatz auch für die Rekonstruktion nicht-mechanischer Theorien verwendet werden kann. Das dritte Kapitel der gegenwärtigen Arbeit beinhaltet eine positive Antwort auf diese Frage: Die allgemeine SNEEDsche Konzeption — mit kleinen Abweichungen — wird auf die Rekonstruktion einer thermodynamischen Theorie angewandt, nämlich auf die sog. "Einfache Thermodynamik des Gleichgewichts", welche vermutlich die einfachste und bekannteste thermodynamische Theorie ist. Da diese Theorie keine aparte Stellung innerhalb der Thermodynamik einnimmt, sondern vielmehr ein "Paradigma" für alle thermodynamischen Theorien darstellt, liegt die Vermutung nahe, daß die erwähnte Konzeption auch der (phänomenologischen) Thermodynamik angemessen ist. Über Theorien, die weder der klassischen Mechanik noch der phänomenologischen Thermodynamik angehören, kann freilich nichts ausgesagt werden, solange man keine detaillierten Untersuchungen vornimmt.

Andererseits ist ebenfalls klar, daß die Physik sich nicht nur in die einzelnen Theorien (im SNEEDschen Sinn) zerlegen läßt, sondern auch in größere Gebilde, die jeweils eine Fülle von einzelnen Theorien enthalten, welche miteinander gewisse "Familienähnlichkeiten" haben. Ein Beispiel für ein solches Gebilde ist zweifellos das, was man "klassische Mechanik" zu nennen pflegt. Dies enthält verschiedene Theorien im SNEEDschen Sinn, etwa die klassische Partikelmechanik, die Mechanik starrer Körper, die Hydromechanik, usw. All diese Theorien haben intuitiv etwas gemeinsam: Sie sind "mechanische" Theorien. Eine befriedigende Explikation einer metatheoretischen Aussage der Art: "Die Theorie T ist (klassisch) mechanisch", steht aber anscheinend noch aus.

Man könnte vielleicht versuchen, innerhalb des SNEEDschen Apparats eine solche Aussage durch die Aufstellung von Äqui-

valenz- und Reduktionsrelationen zwischen sämtlichen mechanischen Theorien zu explizieren. Dies wäre ein plausibler Ansatz; es scheint aber, daß bei der Anwendung des Attributs "mechanisch" auf Theorien etwas allgemeineres und gründlicheres gemeint ist, als die Aufstellung der erwähnten intertheoretischen Relationen. Ganz intuitiv wird damit angenommen, daß es gewisse allgemeine und notwendige Merkmale gibt, die die ganze Familie der klassisch-mechanischen Theorien charakterisieren, ohne daß man eine Aufzählung der einzelnen Glieder der Familie und ihrer intertheoretischen Relationen voraussetzen braucht.

Für solche Familien von Theorien verwenden wir den Namen "Theorienrahmen". Dies ist zunächst nur ein Wort ohne klare Bedeutung; es erlaubt uns aber etwa vom "mechanischen" oder vom "thermodynamischen Theorienrahmen" zu reden, ohne daß eine Konfusion der einzelnen Theorien innerhalb des Theorienrahmens dabei entstehen kann.

In dieser Arbeit zielen wir nicht auf eine allgemeine Explikation des Begriffs eines "physikalischen Theorienrahmens". Es wird jedoch versucht, die Relevanz dieses Explikandums im Fall der Thermodynamik (d.h. des thermodynamischen Theorienrahmens) exemplarisch zu zeigen. Auch ohne Präzisierung eines allgemeinen formalen Begriffs von "Theorienrahmen" können wir ziemlich klar und genau darlegen, wie der thermodynamische Theorienrahmen im einzelnen aussieht. Der Begriff ist also wenigstens im Fall der Thermodynamik wissenschaftstheoretisch relevant.

Die einzelnen physikalischen Theorien im Sinn von SNEED werden wesentlich durch die quantitativen Eigenschaften und Beziehungen ihrer metrischen Funktionen charakterisiert; sie erlauben die Aufstellung konkreter Aussagen über Teile der Wirklichkeit (etwa in der Form von Ramsey-Sneed-Sätzen), die

empirisch überprüft werden können. Im Theorienrahmen dagegen handelt es sich nicht um die Formulierung von empirisch überprüfbaren Aussagen, sondern um die Darstellung von allgemeinen strukturellen Eigenschaften der Funktionen, die den einzelnen Theorien des Theorienrahmens gemeinsam sein sollen. Im Theorienrahmen wird bestimmt, welche allgemeinen Eigenschaften die Funktionen der konkreten Theorien unbedingt haben müssen, damit man sie z.B. zur Thermodynamik rechnen kann. Oder anders gesagt: Es werden nicht Begriffe, sondern vielmehr Begriffsarten festgelegt. Es wird z.B. ausgesagt, daß die Entropie- und Energie-Funktionen einer konkreten thermodynamischen Theorie bestimmte qualitativ-komparative Relationen "widerspiegeln" müssen; daß diese Relationen auch miteinander in gewissen Beziehungen stehen müssen; schließlich, daß die restlichen Parameter einer thermodynamischen Theorie, wie auch immer sie gewählt sein mögen, mit Entropie und Energie in bestimmten Abhängigkeitsverhältnissen stehen müssen.

Diese Festlegung von allgemeinen Eigenschaften erfolgt größtenteils (nicht ganz) auf der Ebene der qualitativ-komparativen Begriffsbildungen (siehe STEGMÜLLER, [1970], Kap. I). Denn nicht die metrischen, sondern die strukturellen Eigenschaften der Begriffe (der Funktionen) interessieren uns in bezug auf den Theorienrahmen. Zu diesem Zweck wird eine Basis von nicht-metrischen Begriffen (besser gesagt: Begriffsarten) aufgestellt, deren Eigenschaften sehr einfach und allgemein sind. Diese Begriffe bleiben zunächst ohne eindeutige empirische Bedeutung und brauchen nicht als spezifisch für die Thermodynamik betrachtet zu werden. Sie sind aber so geartet, daß man mit ihnen konkrete Laboratoriumsoperationen verknüpfen kann, die für einzelne thermodynamische Theorien charakteristisch sind. Je nach Art der operationellen Deutung dieser allgemeinen Begriffsarten erhalten wir eine "operationelle Basis" für eine thermodynamische Theorie. Wir nehmen hier an,

daß jede operationelle Basis für die Thermodynamik durch vier Begriffsarten vollständig charakterisiert wird: durch den Zustands-, den Übergangs-, den Zusammensetzungs-, und den Gleichgewichtsbegriff. Aus ihnen lassen sich dann andere allgemeine Begriffe definieren, wie etwa "reversibler Übergang", "physikalische Attribute", "System", usw. Sollte hier die Problematik einer Verknüpfung der Thermodynamik mit einer "Beobachtungssprache" durch Zuordnungsregeln untersucht werden⁽¹⁾, so müßte man u.E. damit beginnen, alle möglichen operationellen Deutungen der vier erwähnten Grundbegriffe zu liefern. Dies ist aber nicht das Ziel dieser Arbeit.

Es sei hervorgehoben, daß wir mit der Einführung des Terms "operationelle Basis" keinen Operationalismus in der Physik vertreten wollen. Es wird hier keineswegs behauptet, daß die Grundbegriffe der thermodynamischen Theorien durch die vier erwähnten Begriffe "operationell definiert" werden können. Es wird lediglich die Ansicht vertreten, daß die Aufstellung des thermodynamischen Theorienrahmens ohne Zugrundelegung von Begriffsgerüsten der Art <Zustände, Übergänge, Zusammensetzungen, Gleichgewichte> nicht möglich ist. Die "operationellen Basen" bilden, wenn man so will, notwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen für die Aufstellung des thermodynamischen Theorienrahmens. (Und dieser wiederum stellt eine Fülle von notwendigen, aber nicht hinreichenden Bedingungen für die Formulierung der einzelnen thermodynamischen Theorien dar.)

Die operationellen Basen stellen keine Besonderheit der Thermodynamik dar. Erst bei der Einführung des thermodynamischen Theorienrahmens werden aus ihnen spezifisch thermodynamische Begriffe gewonnen, die durch zusätzliche Axiome be-

(1) so wie diese Verknüpfung etwa von CARNAP in Philosophical Foundations of Physics, Kap. XXIV, oder von NAGEL in The Structure of Science, Kap. V, vorgeschlagen worden ist.

stimmt werden. Unter den möglichen Übergängen werden z.B. der Übergang unter adiabatischer und der Übergang unter energetischer Isolation ausgesondert; sie erlauben die Konstruktion der Entropie und der Energie als spezifisch thermodynamische Begriffe.

Im Theorienrahmen werden auch die allgemeinen Eigenschaften der sog. "thermodynamischen Koordinaten" systematisiert, ohne daß ihre genaue Anzahl und ihre empirische Bedeutung konkretisiert werden. In verschiedenen thermodynamischen Theorien sind sowohl die Natur als auch die Anzahl der sog. thermodynamischen Koordinaten verschieden. In der Axiomatisierung des Theorienrahmens wird dies dadurch ausgedrückt, daß außer Entropie und Energie keine anderen Funktionskonstanten (wie etwa Volumen, Masse, usw.), sondern nur Funktionsvariablen X_i auftreten. Auch der allgemeine Begriff des thermodynamischen Gleichgewichts wird im Theorienrahmen expliziert, jedoch ohne Angabe der konkreten Funktionen, die die Gleichgewichte festlegen.

Wir hoffen, daß die konkreten Ausführungen in den zwei ersten Kapiteln dieser Arbeit diesen ganzen Problemkomplex noch besser beleuchten werden. Das erste Kapitel handelt von den allgemeinen Eigenschaften einer operationellen Basis für die Thermodynamik. Im zweiten Kapitel wird der thermodynamische Theorienrahmen dargestellt. Das letzte Kapitel enthält, wie schon angedeutet, die Rekonstruktion einer konkreten thermodynamischen Theorie gemäß dem SNEEDschen Ansatz; somit wird dieser Ansatz sozusagen "wissenschaftstheoretisch überprüft".

Auf die Vorstellung des allgemeinen thermodynamischen Theorienrahmens und der operationellen Basen sind wir im wesentlichen durch die Analyse der Axiomatik der Thermodynamik von G. FALK und H. JUNG und der ersten Kapitel von R. GILES' Buch Mathematical Foundations of Thermodynamics gekommen. Besonders die erstgenannte Arbeit ist maßgebend ge-

wesen. Viele Bestimmungen in den zwei ersten Kapiteln dieser Arbeit sind Umformulierungen oder Präzisierungen der entsprechenden Bestimmungen bei FALK und JUNG. Möge dies als Rechtfertigung für die ausführlichen Zitate aus ihrer Arbeit gelten. In anderer Beziehung sind wir hingegen von FALK und JUNG stark abgewichen. Der Hauptgrund dafür liegt vor allem darin, daß unsere Arbeit eine wissenschaftstheoretische und keine physikalische Intention hat; die Darstellungsweise und die Problemstellung sind also in dem einen und in dem anderen Fall ziemlich unterschiedlich.

Für die Rekonstruktion der konkreten thermodynamischen Theorie von Kapitel III waren die Arbeiten von FALK und JUNG und von GILES zwar auch nützlich, aber nicht von der gleichen Bedeutung. Der allgemeine wissenschaftstheoretische Ansatz von SNEED-STEGMÜLLER ist dort besonders durch die detaillierte Analyse von zwei Standard-Darstellungen der Thermodynamik vervollständigt worden: CALLENS Thermodynamics und TISZAS Generalized Thermodynamics. Andere Werke oder Aufsätze, die bei einzelnen Problemen hilfreich waren, sind im Literaturverzeichnis angeführt.

Anmerkungen zur Symbolik

Außer den üblichen logisch-mathematischen Zeichen sind hier folgende symbolische Abkürzungen benutzt worden:

Es seien $\underline{n}$ Sätze $p_1, \dots, p_n$. Dann ist

$$\bigwedge_{i=1}^n p_i$$

eine Abkürzung für " $p_1 \wedge \dots \wedge p_n$ ", und

$$\bigvee_{i=1}^n p_i$$

steht für " $p_1 \vee \dots \vee p_n$ ".

$\underline{A}$ sei eine Klasse, deren Elemente die Mengen $\underline{a}_1, \dots, \underline{a}_n, \dots$ sind. Dann ist $\bigcup \underline{A} = \underline{a}_1 \cup \dots \cup \underline{a}_n \cup \dots$, $\bigcap \underline{A} = \underline{a}_1 \cap \dots \cap \underline{a}_n \cap \dots$.

Ist $\underline{P}$ ein (ein- oder mehrstelliges) Prädikat, so bezeichnet $\hat{\underline{P}}$ seine Extension.

Ist $\underline{R}$ eine zweistellige Relation, so ist $\underline{F}(\underline{R})$ ihr "Feld", d.i. $D_I(\underline{R}) \cup D_{II}(\underline{R})$. Und wenn $\underline{A} \subseteq D_I(\underline{R})$, so ist die "Einschränkung" von $\underline{R}$ auf $\underline{A}$, $\underline{R}/\underline{A}$, extensionsgleich mit $\underline{A} \times D_{II}(\underline{R})$. Wenn $\underline{R}$ eine auf $\underline{A}$ definierte Äquivalenzrelation ist, dann bezeichnet $\underline{A}/\underline{R}$ die Quotientenklasse, d.h. die Klasse aller Äquivalenzklassen auf $\underline{A}$.

Wenn $\underline{M}$ eine beliebige Menge ist, dann bezeichnet $\underline{k}(\underline{M})$ ihre Kardinalität.

In der Mengenlehre können wir "Projektionsfunktionen" π_i einführen, die auf Tupeln definiert sind, und zwar so, daß, wenn $\underline{x}$ ein Tupel ist, dann sondert π_i , angewandt auf $\underline{x}$, das i -te Glied von $\underline{x}$ heraus:

$$\underline{x} = \langle a_1, \dots, a_i, \dots, a_n \rangle \rightarrow \pi_i \underline{x} = a_i$$

In unserer Darstellung werden Ordnungsrelationen eine wichtige Rolle spielen. Es ist bekannt, daß es verschiedene Arten von Ordnungsrelationen gibt, je nach Schärfe der Bedingungen, die sie erfüllen. Für diese verschiedenen Arten ist die Bezeichnung in der Literatur leider noch nicht einheitlich. Wir halten uns an die in der deutschen Fachliteratur üblichste Terminologie (vgl. z.B. HERMES, [1955], Kap. I, § 2).

Danach ist eine auf einer Menge $\underline{M}$ definierte Relation $\underline{R}$ eine (reflexive) Halbordnungsrelation ("H-Ord(R)") gdw $\underline{R}$ reflexiv, transitiv und antisymmetrisch ist. Die Struktur $\langle \underline{M}, \underline{R} \rangle$ heißt dann eine Halbordnung. Wenn $\underline{R}$ außerdem konnex ist, dann bezeichnen wir $\underline{R}$ als eine (reflexive) Ordnungsrelation ("Ord(R)") und $\langle \underline{M}, \underline{R} \rangle$ als eine Ordnung oder Reihe. Wenn $\underline{R}$ nur transitiv und konnex ist, so sagen wir, daß $\underline{R}$ eine schwache Ordnungsrelation ("S-Ord(R)") ist.

KAPITEL I

WAS IST EINE OPERATIONELLE BASIS FÜR DIE THERMODYNAMIK

Die Grundbegriffe

Vier Grundbegriffe werden hier ausgewählt, die bei der physikalischen Interpretation einer thermodynamischen Theorie in der "Laboratoriums-Empirie" auf jeden Fall eine operationelle Bedeutung erhalten sollen: Zustand, Übergang, Zusammensetzung und Gleichgewicht.

Diese Auswahl beruht teilweise auf den Ausführungen von FALK & JUNG, aus denen jedoch nicht klar hervorgeht, ob sie die Begriffe von Zusammensetzung und Gleichgewicht als formal definierbar betrachten oder nicht; auch die Eigenschaften der anderen Begriffe sind nicht präzise genug dargestellt.

GILES führt explizit "Zustand", "Übergang", "Zusammensetzung" als Grundbegriffe seiner Darstellung ein. Dies sollen die einzigen Begriffe sein, die ein "primitiver thermodynamischer Beobachter" durch operationelle Zuordnungsregeln unmittelbar verstehen oder feststellen kann:

"In respect of this formulation of thermodynamics a primitive observer is a being whose direct experience embraces only the physical concepts associated, by the rules of interpretation, with the primitive terms "state", + [Zusammensetzung], and $\longrightarrow$ [Übergang]: that is, he is directly aware of states and of relations between them of the forms $a+b = c$ and $a \longrightarrow b$ but of nothing else" (GILES, [1964], S. 26).

Den Begriff von Gleichgewicht führt GILES erst in einem ziemlich entwickelten Stadium der Theorie als definierten Begriff ein (GILES, [1964], Kap. 9). Es zeigt sich aber, daß sein Gleichgewichtsbegriff sehr eingeschränkt ist — es handelt sich sozusagen um das "vollständige Gleichgewicht" bzgl. aller Parameter eines thermodynamischen Systems. Wir wollen aber jetzt nicht in die Einzelheiten der GILESschen Darstellung eingehen, sondern nur folgendes feststellen: Die Forderungen, die GILES an seine Begriffe stellt, sind im allgemeinen sehr stark, was die Gefahr in sich birgt, daß ihre Eigenschaften nicht immer den intendierten Interpretationen entsprechen; auf jeden Fall sind wir auf dieser Stufe viel "liberaler" vorgegangen. Es erscheint zweckmäßig, die Bedeutung der vier Grundbegriffe auf dieser "operationellen" Stufe einigermaßen offen zu lassen, denn ihre Interpretation darf von Fall zu Fall und für verschiedene thermodynamische Theorien verschieden sein. Aus diesem Grund ist die hier gewählte axiomatische Festlegung der vier Grundbegriffe schwächer als die von GILES.

Da GILES einen grundsätzlich operationalistischen Standpunkt annimmt, versucht er die Grundbegriffe nicht nur formal-axiomatisch festzulegen, sondern sie auch durch Zuordnungsregeln mit der "Laboratoriums-Empirie" zu verknüpfen. Dies ist ein schwieriger Punkt, und GILES' Bestimmungen sind nicht ganz überzeugend. Wir wollen hier die Frage der Zuordnungsregeln nicht behandeln. Wir glauben aber, daß die prinzipielle Schwierigkeit dabei folgende ist: Obwohl die erwähnten Grundbegriffe wesentlich für die empirische Interpretation jeder thermodynamischen Theorie sind, sind die Interpretationsregeln, die sie bestimmen, von Fall zu Fall verschieden, nicht nur zwischen verschiedenen Theorien, sondern auch innerhalb ein und derselben Theorie. Im Grunde sagt die Theorie selber aus, was unter diesen Grundbegriffen jeweils zu verstehen ist; "reine Beobachtungsterme" sind sie sicherlich nicht. Daher scheint

die Aufstellung einer "allgemeinen Liste" von Zuordnungsregeln nicht sinnvoll zu sein. Diese Behauptung wird vielleicht nach der Lektüre dieser Arbeit verständlicher und plausibler erscheinen.

Auch wenn das zuletzt Gesagte richtig ist, kann man einige sehr allgemeine und intuitive Hinweise für die mögliche Deutung der Grundbegriffe geben. Dabei weichen wir von GILES ab und verfahren auf eine mehr "negative" als "positive" Weise.

Am schwierigsten dürfte wohl die empirische Festlegung des Zustandsbegriffs sein. GILES schlägt folgendes Identifikationskriterium vor:

"... the state of a system represents its method of preparation: two systems are in the same state if they have been prepared in the same way, or more precisely if our information about the method of preparation is the same in each case" (GILES, [1964], S. 17).

Wie GILES selber einsieht, ist das Problem bei dieser Erklärung, daß man einen wesentlichen Gebrauch vom Systembegriff macht, der mindestens so unklar wie der Zustandsbegriff selbst ist. GILES' Ausweg aus dem Dilemma ist uns nicht klar. Wir wollen vielmehr bei der nüchternen Feststellung von FALK & JUNG verbleiben:

"Bei einer axiomatischen Beschreibung spielt der Zustand die Rolle eines (nicht näher zu erklärenden) Grundobjektes der Theorie: Es wird nur vorausgesetzt, daß von Zuständen z als unterscheidbaren Objekten gesprochen werden kann" (FALK & JUNG, [1959], S. 121).

Oder anders formuliert: Zustände sind einfach die Individuen, über die alle thermodynamischen Theorien (und auch andere physikalische Theorien) reden.

Nur eine negative Bemerkung sei zum Zustandsbegriff hin-

zugefügt: Ein Zustand soll nicht als ein physikalischer (materieller) Gegenstand, sondern vielmehr als eine Klasse von (physikalisch gleichwertigen) Gegenständen verstanden werden. Die Zustände sind nicht raumzeitlich lokalisiert. Dadurch kann man z.B. ausdrücken, daß ein gewisses Gefäß sich zur Zeit t im Laboratorium L in demselben Zustand z befindet wie ein anderes Gefäß zur Zeit t' im Laboratorium L'. Diese Redeweise vereinfacht die Formulierung der Theorie in außerordentlichem Maße. Das Problem, die Zustände aus raumzeitlich lokalisierten Gegenständen bzw. Ereignissen zu konstruieren, bildet jedoch ein besonderes Thema der Grundlagenforschung, das wir hier nicht anschneiden wollen.

Übergänge sind Relationen zwischen Zuständen. Man sagt, daß ein "System" vom Zustand z in den Zustand z' auf eine bestimmte Weise übergeht. Die für die Thermodynamik interessanten Übergänge sind diejenigen, die im Formalismus der Theorie durch die Veränderung von mindestens einem thermodynamischen Parameter ausgedrückt werden. Bevor man aber konkrete thermodynamische Theorien mit metrischen Funktionen aufstellt, kann man versuchen, die allgemeine Struktur solcher Übergangsarten und ihrer Beziehungen zueinander anzugeben. Dies ist die Aufgabe der operationellen Basen und des Theorienrahmens.

Präsystematisch wird der Übergangsbegriff mit dem Gedanken des zeitlichen Aufeinanderfolgens verknüpft. Daß z in z' übergeht, bedeutet intuitiv, daß dem Zustand z nach einer bestimmten Einwirkung der Zustand z' (zeitlich) folgt: z' taucht im System später als z auf. Man darf aber nicht annehmen, daß diese zeitliche Interpretation eine Zeitskala voraussetzt; insbesondere darf man nicht meinen, daß der Zeitparameter t in die Grundbegriffe der thermodynamischen Theorien unbedingt eingehen muß. Raumzeitliche Begriffe werden weder in der gegen-

wärtigen Rekonstruktion noch in anderen systematischen Darstellungen (FALK & JUNG, GILES, DUISTERMAAT, CALLEN) eingeführt. Die Bezugnahme auf raumzeitliche Relationen ist für eine elegante Axiomatisierung der Thermodynamik weder notwendig noch zweckmäßig.

Die Übergänge eines Systems werden im allgemeinen nicht "spontan", ohne jegliche Einwirkung der "Außenwelt" erfolgen; vielmehr gehen sie aus einer Wechselwirkung des Systems mit bestimmten Apparaturen oder Einrichtungen im Laboratorium, d.h. mit anderen Systemen hervor. Um diese Relation auszudrücken, führt man den Begriff der Zusammensetzung ein.

Die Zusammensetzung ist eine Operation im algebraischen Sinn auf der Menge der Zustände. Intuitiv kann man sie durch eine Koppelung bzw. Verknüpfung der entsprechenden Systeme veranschaulichen. Bei der Interpretation dieses Begriffs stimmen nicht alle Autoren überein. Für GILES ist sie eine rein formale Angelegenheit:

"It should be emphasised that the process of forming the union $A+B$ is purely a conceptual one; in particular, it does not imply any interaction between A and B " (GILES, [1964], S. 22, Fußnote).

Dagegen meint DUISTERMAAT:

"The act of joining states of physical systems and the observation of the behaviour of the coupled system is so common in experimental physics that a structure of addition could be expected in almost every physical theory. Although in many cases there is no danger of confusion, sometimes more care is needed in the physical interpretation of the concept of addition. In particular, addition of states is not considered as a mere "mental act" but as a real physical operation" (DUISTERMAAT, [1968], S. 330).

Auch FALK & JUNG neigen zu derselben Auffassung, obwohl sie

diesen Aspekt der Zusammensetzungsoperation nicht so ausdrücklich betonen wie DUISTERMAAT:

"Beim Begriff der Zusammensetzung ... trifft in vielen Fällen die Vorstellung des Nebeneinander-Legens von Systemen und des Einschaltens einer Wechselwirkung über eine geeignete "Wand" recht gut das Gemeinte" (FALK & JUNG, [1959], S. 159-160).

An diese Vorstellung knüpfen auch wir an. Die Zusammensetzung zweier Zustände soll die Möglichkeit einer echt physikalischen Wechselwirkung zwischen ihnen einschließen. Dabei sei vor einer möglichen Konfusion gewarnt; Die Zusammensetzung ist ein allgemeiner Begriff, der von sich aus keine Auskunft über die spezielle Art der tatsächlichen Wechselwirkung gibt, die nach Bildung des zusammengesetzten Zustands zustandekommt. Diese kann man erst nach Betrachtung des darauffolgenden Prozesses erschließen, d.h. aus den jeweiligen Zuständen, die dem zusammengesetzten Zustand folgen. "Zusammensetzung" ist also kein synonyme Ausdruck für "Wechselwirkung"; er ist vielmehr eine begriffliche Zusammenfassung aller möglichen Wechselwirkungen, die in einer thermodynamischen Theorie betrachtet werden.

Wir wollen dies an einem Beispiel erläutern. (Für Zusammensetzungen gebrauchen wir das Zeichen $\otimes$, für Übergänge das Zeichen $\Rightarrow$.) Angenommen wir haben einen Zylinder A, der zum Zeitpunkt t_0 im Zustand z_0 ist. Nun führen wir mit A folgende Laboratoriums-Operation durch: Wir koppeln A mit einem zweiten Zylinder B im Zustand z'_0 , und zwar so, daß die Kontaktwand diatherman, aber unbeweglich und undurchdringlich ist. Wir nehmen an, daß z_0 von höherer Temperatur als z'_0 ist, so daß ein Wärmezufluß von A nach B übergeht. A wird dann die Zustände $z_1, z_2, \dots$ annehmen⁽¹⁾. Formal können wir diesen ganzen Vorgang bzgl. A durch eine Zustandsmenge $\underline{z}_A = \{z_0, z_1, z_2, \dots\}$ darstellen. (Für die Theorie ist nur diese Menge $\underline{z}_A$, nicht aber der materielle Zylinder A relevant.) Entsprechend würde

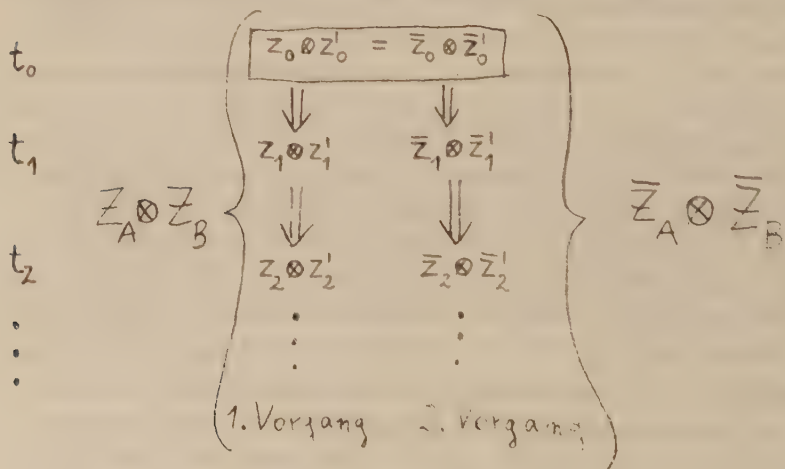
(1) Um das Beispiel zu vereinfachen, nehmen wir an, daß wir es mit einer diskreten Zeit und einer diskreten Zustandsmenge zu tun haben.

man eine Zustandsmenge $\underline{Z}_B = \{\underline{z}_0', \underline{z}_1', \underline{z}_2', \dots\}$ erhalten.

Somit wird eine einzige Reihe von zusammengesetzten Zuständen (und a fortiori eine zusammengesetzte Zustandsmenge) gebildet: $\underline{Z}_A \otimes \underline{Z}_B = \{\underline{z}_0 \otimes \underline{z}_0', \underline{z}_1 \otimes \underline{z}_1', \underline{z}_2 \otimes \underline{z}_2', \dots\}$. Diesen Vorgang beenden wir irgendwann und bringen A wieder zu seinen anfänglichen Bedingungen, nämlich zu $\underline{z}_0$ zurück. Wir lassen dann A eine zweite, von der ersten Operation verschiedene Wechselwirkung mit B eingehen: Beide Zylinder werden jetzt z.B. thermisch isoliert, aber die Kontaktwand wird beweglich gemacht. Nehmen wir an, daß A einen größeren Druck ausübt als B, so daß die Wand sich von A nach B verschiebt. Auf diese Weise nimmt A eine andere Reihe von Zuständen an, und der Vorgang wird durch eine andere Zustandsmenge dargestellt: $\bar{\underline{Z}}_A = \{\bar{\underline{z}}_0, \bar{\underline{z}}_1, \bar{\underline{z}}_2, \dots\}$. Dasselbe gilt für B: $\bar{\underline{Z}}_B = \{\bar{\underline{z}}_0', \bar{\underline{z}}_1', \bar{\underline{z}}_2', \dots\}$. Daraus resultiert die zusammengesetzte Zustandsmenge, die den ganzen Vorgang formal darstellt:

$$\bar{\underline{Z}}_A \otimes \bar{\underline{Z}}_B = \{\bar{\underline{z}}_0 \otimes \bar{\underline{z}}_0', \bar{\underline{z}}_1 \otimes \bar{\underline{z}}_1', \bar{\underline{z}}_2 \otimes \bar{\underline{z}}_2', \dots\}.$$

Schematisch könnte man die beiden möglichen Vorgänge folgendermaßen darstellen:



Beide Vorgänge werden durch dasselbe Zeichen $\otimes$ für die Zusammensetzung beschrieben. Daraus entsteht aber kein Widerspruch, denn die Verschiedenheit der Vorgänge (= der Zustandsmengen) wird durch die Verschiedenheit der zusammengesetzten Zustände widerspiegelt. Die zwei verschiedenen Prozesse (der thermische und der mechanische Prozeß) werden nicht durch zwei verschiedene Zusammensetzungsoperationen, sondern durch zwei verschiedene Folgen von Paaren $\langle z_i, z_i' \rangle$ bzw. $\langle \bar{z}_i, \bar{z}_i' \rangle$ dargestellt, wobei beide Folgen denselben Ursprung haben: den zusammengesetzten Zustand zu t_0 . Die durch $\otimes$ ausgedrückte Zusammensetzung enthält zunächst beide möglichen Wechselwirkungen (sowohl den thermischen wie auch den mechanischen Ausgleich); welche von ihnen tatsächlich realisiert wird, kann man aus $\otimes$ allein nicht "herauslesen", dies wird nur durch die jeweils aufgestellte Zustandsmenge (bzw. Folge von zusammengesetzten Paaren) festgelegt. Die Operation $\otimes$ ist immer dieselbe; eine gewaltige Vereinfachung des Formalismus der Theorie wird dadurch ermöglicht.

Aus den schon angedeuteten Zweckmäßigkeitsgründen führen wir auch den Gleichgewichtsbegriff als Grundbegriff einer operationellen Basis ein. Die Laboratoriums-Operation, die damit verknüpft wird, nennen FALK & JUNG "System-Reduktion". Diese Operation wird von Fall zu Fall unterschiedlich aussehen. Es gibt in der Thermodynamik alle möglichen Arten von Gleichgewicht: thermisches, Druck-, chemisches Gleichgewicht in den einfachen Theorien. Der Gleichgewichtsbegriff ist wesentlich sowohl für die Formulierung von "dynamischen" Prozessen (die mit dem sog. "zweiten Hauptsatz" zusammenhängen) als auch für die Einführung der sog. intensiven Größen (Temperatur, Druck, usw.).

Schließlich sei ein Wort über den Systembegriff gesagt. Man könnte vielleicht erwarten, daß auch dieser als Grundbegriff der operationellen Basis auftritt. Dies wäre aber überflüssig. Denn mit "System" ist in vielen Fällen nichts anderes als eine beliebige Zustandsmenge gemeint. So schlägt z.B. GILES folgende Bestimmung vor: "We define a (formal) system to be any set of states" (GILES, [1964], S. 93). FALK & JUNG führen einen stärkeren Begriff von "System" ein: Zu einem physikalischen System gehört danach nicht nur eine Zustandsmenge, sondern auch das, was FALK & JUNG eine Menge von "physikalischen Variablen" nennen (vgl. FALK & JUNG, [1959], S. 134); aber auch dieser Begriff läßt sich unschwer definieren, wie wir noch zeigen werden. Freilich wird in vielen Lehrbüchern der Thermodynamik unter "System" etwas anschaulicheres verstanden: nicht nur die Menge der Zustände, die etwa das Gas in einem Gefäß annimmt, sondern das Gefäß selber zusammen mit dem Gas; solche materiell-räumlichen Vorstellungen sind aber irreführend und haben keinen Platz in einer systematischen Darstellung der Theorie.

Die Relationen des Übergangs, der Zusammensetzung und des Gleichgewichts, die wir jeweils durch die Symbole $\Rightarrow$, $\otimes$ und $\sim$ darstellen, sind in jeder operationellen Basis auf einem "universellen" Bereich von Zuständen definiert, den wir mit $\mathcal{S}$ bezeichnen. $\mathcal{S}$ darf nicht als eine genau angebbare Menge von Zuständen betrachtet werden, sondern vielmehr als eine "offene Menge". Es ergibt keinen physikalischen Sinn von "der Menge aller Zustände" zu reden, genauso wenig wie es in der Mechanik sinnvoll wäre, die Menge aller Partikeln betrachten zu wollen. Eine solche Menge ist nicht ein für allemal festgelegt. Nur bestimmte Zustandsmengen als Teilmengen von $\mathcal{S}$ können konkret spezifiziert werden. Das sind die Mengen, die intuitiv ein "physikalisches System" darstellen. Für den for-

malen Aufbau der operationellen Basis müssen wir aber von der Fiktion ausgehen, daß $\mathcal{J}$ vorgegeben sei. Man darf nur nicht annehmen, daß $\mathcal{J}$ dabei eine genau umrissene physikalische Bedeutung erhält⁽¹⁾.

Die Elemente von $\mathcal{J}$, beliebige Zustände also, bezeichnen wir durch $\underline{z}$ mit Indizes. Diese Variablen beziehen sich stets auf ein vorgegebenes Universum $\mathcal{J}$.

D 1: $\mathcal{G}$ ist eine (mögliche) operationelle Basis für eine thermodynamische Theorie gdw_{df}: Es gibt $\mathcal{J}, \Rightarrow, \otimes, \sim$, so daß gilt:

$$(1) \mathcal{G} = \langle \mathcal{J}, \Rightarrow, \otimes, \sim \rangle;$$

$$(2) \text{Mg}(\mathcal{J}) \wedge \mathcal{J} \neq \emptyset;$$

$$(3) \Rightarrow \subseteq \mathcal{J} \times \mathcal{J}, \text{ und } \Rightarrow \text{ ist reflexiv und transitiv};$$

$$(4) \text{Fkt}(\otimes) \wedge D_I(\otimes) = \mathcal{J} \times \mathcal{J} \wedge D_{II}(\otimes) \subseteq \mathcal{J}, \text{ und } \otimes \text{ ist nicht-idempotent, kommutativ und assoziativ};$$

$$(5) \sim \subseteq \mathcal{J} \times \mathcal{J}, \text{ und } \sim \text{ ist nicht-reflexiv, symmetrisch und transitiv};$$

$$(6) \bigwedge_{z_1, z_2, z'_1} (z_1 \otimes z_2 \Rightarrow z'_1 \otimes z_2 \rightarrow z_1 \Rightarrow z'_1);$$

$$(7) \bigwedge_{z_1, z_2, z_3} (z_1 \otimes z_2 \sim z_3 \leftrightarrow z_1 \sim z_3 \wedge z_2 \sim z_3).$$

Bemerkungen: Die Bedingungen D 1-(3) bis D 1-(5) legen die strukturellen Eigenschaften der einzelnen Relationen fest. Die Analoga zu den Bedingungen (3) und (4) werden von GILES

(1) Einen ähnlichen Standpunkt vertritt G. LUDWIG gegenüber dem sog. "Grundbereich realer Gegebenheiten" für eine physikalische Theorie. Auch dieser ist eine nicht fest interpretierte Menge, die sich mit der Entwicklung der Theorie ständig ändert, obwohl sie im formalen Aufbau von LUDWIG stets durch denselben Mengenterm $\mathcal{S}$ bezeichnet wird (vgl. LUDWIG, [1970], Kap. I, §2).

([1964], S. 27, Axiome (i),(ii),(iii)) und von DUISTERMAAT ([1968], S. 370) explizit gefordert. Auch FALK & JUNG führen $\Rightarrow$ als transitive Relation ein ([1959], S. 122).

Daß $\otimes$ als Operation im algebraischen Sinn eingeführt wird, stellt zweifellos eine nicht zu unterschätzende Idealisierung dar — wenn man an die physikalische Interpretation von $\otimes$ (= Möglichkeit einer Wechselwirkung) denkt. Sie ist aber nicht so übertrieben, wie man vielleicht vermuten würde, wenn man die Konstruktion des Begriffs der operationellen Basis klar vor Augen hat: Falls zwei Zustände $\underline{z}, \underline{z}'$ vom präsystematischen Standpunkt aus so "inkommensurabel" sein sollten, daß es keinen intuitiven Sinn hätte, auf sie die Operation $\otimes$ anzuwenden, so würden wir $\underline{z}$ und $\underline{z}'$ jeweils zu verschiedenen Universen $\mathcal{U}, \mathcal{U}'$, d.h. zu verschiedenen operationellen Basen rechnen.

Die Kommutativität und Assoziativität von $\otimes$ sind unmittelbar einleuchtend. Der inhaltliche Grund für ihre Nicht-Idempotenz ist folgender: Da die Zustände keine raumzeitlichen Individuen sind, so ist $\underline{z} \otimes \underline{z}$ so zu interpretieren, daß ein raumzeitliches Individuum im Zustand $\underline{z}$ mit einem anderen raumzeitlichen Individuum in demselben Zustand $\underline{z}$ gekoppelt wird. Das dritte dabei entstehende Individuum wird im allgemeinen nicht im Zustand $\underline{z}$ bleiben, sondern in einen neuen Zustand übergehen, den wir als $\underline{z} \otimes \underline{z}$ oder kürzer $2 \cdot \underline{z}$ bezeichnen. (Im allgemeinen gilt: $\underline{z} \otimes \dots \overset{n)}{\otimes} \underline{z} = n \cdot \underline{z}$).

Von FALK & JUNG wird die Transitivität von $\sim$ explizit und ihre Symmetrie implizit angenommen. Es sei hervorgehoben, daß die (totale) Reflexivität von $\sim$ nicht gefordert wird. (Dieser Punkt bleibt bei FALK & JUNG unbestimmt, denn sie betrachten nur das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Zuständen.) Strenggenommen ist $\sim$ also keine Äquivalenzrelation, obwohl sie wegen ihrer Symmetrie und Transitivität eine

"Klassen-Einteilung" — wie FALK & JUNG sagen — in einander ausschließende Gleichgewichtsklassen hervorruft. Wenn ein Zustand $\underline{z}$ mit einem anderen $\underline{z}'$ in der $\sim$ -Beziehung steht, so steht er auch wegen der Symmetrie und Transitivität mit sich selber in der $\sim$ -Beziehung. Solche Zustände nennen wir "Gleichgewichtszustände". Zustände, die mit keinem anderen Zustand (also auch nicht mit sich selber) im Gleichgewicht stehen, werden dann "Nicht-Gleichgewichtszustände" genannt. Unser Formalismus erlaubt uns also auf eine natürliche Weise zwischen Gleichgewichts- und Nicht-Gleichgewichtszuständen (in einem absoluten Sinn und nicht nur relativ zu anderen Zuständen) zu unterscheiden.

Haben wir eine $\Rightarrow$ -Reihe von sukzessiven Übergängen $\underline{z}_1 \Rightarrow \underline{z}_2 \Rightarrow \dots$, die alle Gleichgewichtszustände sind (für alle $\underline{z}_i$ gilt also $\underline{z}_i \sim \underline{z}_i$), so können wir die ganze Reihe gemäß der üblichen Terminologie als "quasi-statischen Prozeß" bezeichnen. (Vgl. etwa CALLEN, [1960], S. 60: "A quasi-static process is a succession of equilibrium states".) Quasi-statische Prozesse spielen eine große Rolle in der Thermodynamik, sie sind aber keineswegs die einzigen Prozesse, mit denen sich thermodynamische Theorien beschäftigen — wie manchmal behauptet wird. Auf jeden Fall soll unser allgemeiner Rahmen die Unterscheidung zwischen quasi-statischen und nicht-quasi-statischen Prozessen erlauben.

Die zwei letzten Bedingungen von D 1 setzen die drei Grundrelationen in Beziehung zueinander. Das Analogon zu Bedingung (6) wird auch von GILES (Axiom (iv)) gefordert. Die letzte Bedingung erscheint als plausibles Bedeutungs-postulat für die Gleichgewichtsrelation, wenn man sie als Grundbegriff einführt: Wenn ein zusammengesetzter Zustand mit einem anderen Zustand im Gleichgewicht steht, dann stehen auch seine Teile mit dem anderen Zustand im Gleichgewicht — und wegen der Symmetrie und Transitivität von $\sim$ stehen die Teile auch miteinander im Gleichgewicht. (Eine ähnliche Aus-

sage findet sich bei GILES, [1964], S. 88, Theorem 9.2.1, wenn auch mit stärkeren Voraussetzungen formuliert.)

Eine bemerkenswerte Folgerung aus diesem Axiom ist folgende:

Th. 1: $\bigwedge_{z_1, z_2} (z_1 \sim z_2 \iff z_1 \otimes z_2 \sim z_1 \otimes z_2)$

Das heißt, wenn zwei verschiedene Zustände im Gleichgewicht stehen, so ist der aus ihnen zusammengesetzte Zustand ein Gleichgewichtszustand. Aus $z_1 \sim z_2$ folgt nämlich wegen der Symmetrie und Transitivität, daß insbesondere $z_2 \sim z_2$ gilt, woraus nach D 1-7 $z_1 \otimes z_2 \sim z_2$; dies bedeutet wiederum, daß $z_1 \otimes z_2$ ein Gleichgewichtszustand ist; die umgekehrte Richtung der Aussage folgt aus der umgekehrten Richtung von (?).

Abgeleitete Begriffe

Nun kommen wir zu den allgemeinen Begriffen, die sich aus den Grundbegriffen einer operationellen Basis ableiten lassen. Wenn nicht ausdrücklich anders angemerkt, so wird in den folgenden Bestimmungen stets vorausgesetzt, daß eine bestimmte operationelle Basis $\mathcal{J}$ vorgegeben ist. Teilmengen von $\mathcal{J}$ nennen wir einfach Zustandsmengen; wir bezeichnen sie durch " $\underline{Z}$ " mit Indizes. Einem Gedanken von FALK & JUNG folgend, werden wir weiter unten den Begriff der Zustandsmenge zu dem des Systems verschärfen.

Den Übergangs- und Zusammensetzungsbegriff verallgemeinern wir auf der höheren Stufe der Zustandsmengen.

Es seien $\underline{Z}_1, \underline{Z}_2 \subseteq \mathcal{J}$.

D 2: $\underline{Z}_1 \implies \underline{Z}_2 \iff_{\text{df}} \bigwedge_{z_1 (z_1 \in \underline{Z}_1} \rightarrow \bigvee_{z_2 (z_2 \in \underline{Z}_2 \wedge z_1 \implies z_2))}$

$$\underline{D\ 3}: \quad Z_1 \bar{\otimes} Z_2 \longleftrightarrow_{\text{df}} \{z / \forall z_1, z_2 (z_1 \in Z_1 \wedge z_2 \in Z_2 \wedge z = z_1 \otimes z_2)\}$$

Th 2: $\implies$ ist reflexiv und transitiv, da $\implies$ reflexiv und transitiv ist.

Th 3: $\bar{\otimes}$ ist kommutativ, assoziativ und nicht-idempotent nach Festlegung von $\otimes$.

$$\underline{D\ 4}: \quad z \longleftrightarrow z' \longleftrightarrow_{\text{df}} z \implies z' \wedge z' \implies z$$

$\longleftrightarrow$ nennen wir den "reversiblen Teil" der Übergangsrelation $\implies$. Ein Paar $\langle z, z' \rangle$ mit $z \longleftrightarrow z'$ bezeichnen wir (nach FALK & JUNG) als einen "reversiblen Übergang". Dieser Term hat hier eine viel weitere Bedeutung als üblich, denn er wird auf jede $\implies$ -Relation relativiert. Gewöhnlich wird als Kriterium für die Reversibilität eines Prozesses in der Thermodynamik die Bedingung betrachtet, daß die Entropie beim Prozeß konstant bleibt (vgl. CALLEN, [1960], S. 63). Dieses Reversibilitätskriterium setzt aber die ganze Thermodynamik voraus und hat kaum operationelle Bedeutung; es bezieht sich außerdem nur auf eine ganz besondere Art von Übergangsrelation, nämlich den Übergang unter adiabatischer Isolation. Andere Autoren gebrauchen "reversibel" synonym für "quasi-statisch"; es scheint keinen einheitlichen Gebrauch des Terms in der Literatur zu geben, da verschiedene Autoren verschiedene Vorstellungen mit dem Term verknüpfen. Aus diesem Grund schlägt LANDSBERG vor, den Begriff "reversibel" überhaupt nicht mehr anzuwenden, und stattdessen nur quasi-statische Prozesse zu betrachten (LANDSBERG, [1961], S. 382). Im wesentlichen halten wir uns an diesen Vorschlag; denn unser Term " $\implies$ -reversibel" hat eine viel schwächere und harmlosere Bedeutung als üblich: Er bedeutet nur, daß man von z_1 nach z'_1 "irgendwie" übergehen kann und umgekehrt; nur wenn man $\implies$ zu einem Übergang unter adiabatischer Isolation

spezialisiert, kann man von einer Reversibilität im Sinn von CALLEN sprechen.

Th 4: $\Leftrightarrow$ ist eine Äquivalenzrelation.

Dies folgt unmittelbar aus der Definition, da $\Rightarrow$ reflexiv und transitiv ist.

Die Elemente der Quotientenklasse $\mathcal{S}/\Leftrightarrow$ bezeichnen wir mit "k" mit Indizes; wir nennen sie " $\Rightarrow$ -reversible Klassen".

D 5: Als Abkürzung für die Einschränkung $\Rightarrow/\mathcal{S}/\Leftrightarrow$ führen

wir das Symbol " $\Rightarrow$ " ein. (Der Querstrich über $\Rightarrow$ kann als ein auf die Übergangsrelation angewandter Operator betrachtet werden.)

Th 5: $H\text{-Ord}(\Rightarrow)$

Es ist klar, daß $\Rightarrow$ reflexiv und transitiv ist, da $\Rightarrow$ nach Th 2 reflexiv und transitiv ist. Ferner ist $\Rightarrow$ antisymmetrisch, da sie zwischen Elementen der Quotientenklasse $\mathcal{S}/\Leftrightarrow$, also zwischen Äquivalenzklassen besteht.

Th 6: $k \Rightarrow k' \rightarrow \bigwedge z, z' (z \in k \wedge z' \in k' \rightarrow z \Rightarrow z')$

Dies folgt aus der Transitivität von $\Rightarrow$.

Verzweigungslose Relationen

Unabhängig vom gegenwärtigen Kontext führen wir einen allgemeinen Typ von Relation ein, den wir gemäß der Terminologie von FALK & JUNG "verzweigungslose Relation" nennen (vgl. FALK & JUNG, [1959], S. 124).

$$\begin{aligned} \underline{D\ 6:} \quad \text{Ve}(R) &\longleftrightarrow_{\text{df}} \text{H-Ord}(R) \wedge \bigwedge_{z_1, z_2, z_3} (z_1 R z_3 \wedge z_2 R z_3 \\ &\longrightarrow z_1 R z_2 \vee z_2 R z_1) \end{aligned}$$

Die Bedingung, die im zweiten Konjunktionsglied des Definiens ausgedrückt ist, nennen ROBERTS & LUCE "conditional connection". Die Relation ist also "bedingt konnex" in dem Sinn, daß je zwei Elemente gemäß R unter der Bedingung zusammenhängen, daß sie mit einem dritten Element in der R-Relation stehen.

Eine verzweigungslose Relation ist also eine Abschwächung einer Ordnungsrelation (vgl. KRANTZ et al., [1971], S. 14), da sie nicht vollständig, sondern nur bedingt konnex ist.

Verzweigungslose Relationen sind nach der Darstellung von FALK & JUNG wesentlich für die Thermodynamik. Im Theorienrahmen werden wir verzweigungslose $\Rightarrow$ -Relationen für die Konstruktion von Entropie und Energie einführen. Für den Übergang unter vollständiger Isolation (sog. "natürliche Prozesse") ist die Eigenschaft der bedingten Konnexität auch von GILES ([1964], S. 27, Axiom (vi)) und von DUISTERMAAT ([1968], S. 371) eingeführt worden. (Zur Diskussion des Begriffs der bedingten Konnexität im thermodynamischen Kontext vgl. ferner den Artikel von ROBERTS & LUCE, oder auch KRANTZ et al., [1971], S. 113 ff.)

Der Term "verzweigungslos" legt anschaulich die Eigenschaften der Relation nahe: Wenn eine verzweigungslose Relation auf einem Bereich definiert ist, dann induziert diese Relation auf dem Bereich "parallele Ketten", ohne "Verzweigungen". Bei einer Ordnung würde man eine einzige Kette haben; bei einer Halbordnung erhält man im allgemeinen Verzweigungen (ein "Netz" und keine Kette).

Gewöhnlich versteht man unter einer "Reihe" ein geordnetes Paar, bestehend aus einem Bereich und einer Ordnungsrelation; intuitiv ist also eine Reihe eine "Kette" im soeben erläuterten Sinn. Wir haben jedoch oben gesehen, daß eine verzweigungslose Relation im allgemeinen Fall nicht eine, sondern mehrere Ketten bildet, deren Vereinigung den ursprünglichen Bereich deckt. Diesen Sachverhalt formulieren wir folgendermaßen:

Th 7: Es sei R auf B definiert.

$$\forall e(R) \rightarrow \forall \mathcal{K} \left[\bigwedge p (p \in \mathcal{K} \rightarrow \text{Reihe}(\langle p, R/p \rangle)) \wedge \bigcup \mathcal{K} = B \right]$$

$\mathcal{K}$ ist intuitiv die Klasse sämtlicher auf B definierten R -Ketten. Jede Kette ist eine Reihe, wenn die auf ihr eingeschränkte Relation R betrachtet wird.

Diesen allgemeinen Sachverhalt können wir auf unsere Übergangsrelation anwenden. Nicht die Übergangsrelationen selber werden als verzweigungslos einzuführen sein, sondern die induzierten Übergangsrelationen zwischen den reversiblen Klassen. Dann haben wir gemäß Th 7 auch:

$$\text{Th 7'}: \forall e(\Rightarrow) \rightarrow \forall \mathcal{K} \left[\bigwedge p (p \in \mathcal{K} \rightarrow \text{Reihe}(\langle p, \Rightarrow/p \rangle)) \wedge \bigcup \mathcal{K} = \mathcal{S} \right]$$

(Man beachte, daß $\bigcup \mathcal{K} = \mathcal{S} / \Leftrightarrow$)

Diese Eigenschaft wird für das Spätere von Bedeutung sein.

Der Systembegriff

Wir haben früher schon angedeutet, daß unter "System" in einem physikalischen Kontext etwas mehr als eine bloße Zustandsmenge verstanden werden soll. Die Zustände eines Sys-

tems können nicht beliebig gewählt sein; gewisse Einschränkungen müssen auferlegt werden, um einen sinnvollen Systembegriff zu erhalten. Es scheint, daß zwei Intuitionen — wenigstens im thermodynamischen Kontext — grundlegend für die Festlegung dieses Begriffs sind:

- (1) Alle Zustände des Systems hängen in bezug auf eine bestimmte physikalische Relation zusammen. (Man stellt sich das System als eine "Reihe" von "sukzessiven" Zuständen vor.)
- (2) Die Zustände des Systems werden durch gewisse vorgegebene "physikalische Parameter", die für alle Zustände dieselben sind, eindeutig festgelegt.

Es gilt nun, diese zwei intuitiven Erklärungen des Systembegriffs zu präzisieren. Die erste wollen wir durch die $\Rightarrow$ -Relation wiedergeben; die zweite wird weiter unten durch den (noch einzuführenden) Begriff der "Koordinaten" präzisiert.

Eine Zustandsmenge, die die o.g. Bedingung (1) erfüllt, könnte als "System im schwachen Sinn" oder als "Pseudosystem" bezeichnet werden. In einer solchen Menge sind alle Zustände durch $\Rightarrow$ "verkettet", d.h. $\Rightarrow$ ist konnex und transitiv auf der Zustandsmenge. Somit gelangen wir zur Definition des (quasi-thermodynamischen) Pseudosystems:

D 7: $\text{PSys}(Z) \text{ gdw}_{\text{df}}: S\text{-Ord}(\Rightarrow / Z)$
(d.h. $\Rightarrow$ ist konnex in Z)⁽¹⁾

Dies entspricht der intuitiven Vorstellung, daß alle Zustände von Z in einem tatsächlich physikalischen Sinn (nämlich in dem

(1) In dieser und in den darauffolgenden Definitionen (von "Attribut", "Koordinaten", usw.) sollte man eigentlich immer die Qualifizierung "quasi-thermodynamisch" vorangestellt hinzudenken, denn alle diese Bestimmungen sind zunächst nur für die Thermodynamik gedacht. Um die Sprechweise zu vereinfachen, wollen wir aber statt des Terms "quasi-thermodynamisches Pseudosystem", usw. nur "Pseudosystem", usw. gebrauchen.

Sinn von $\Rightarrow$) miteinander zusammenhängen; sie bilden eine $\Rightarrow$ -Kette.

Die Einführung des Begriffs eines Pseudosystems bedeutet einen ersten Schritt zur Festlegung eines schärferen Systembegriffs. Dazu sollen die "determinierenden physikalischen Variablen" hinzukommen.

In ihrer Axiomatik führen FALK & JUNG den allgemeinen Begriff einer "physikalischen Variablen" ein, der im Unterschied zu den üblichen Bestimmungen (noch) nicht mit einer metrischen Funktion identifiziert wird. Ihre Bestimmung erfolgt, wie sie sagen, "rein kombinatorisch", d.h. in der wissenschaftstheoretischen Terminologie auf der Stufe der qualitativ-komparativen (nicht-metrischen) Begriffe. Eine "physikalische Variable" besteht für sie einfach in einer Anordnung von Äquivalenzklassen einer Zustandsmenge: "Jede angeordnete Klassen-Einteilung der Zustände von $\mathbb{Z}$ ist eine Variable auf $\mathbb{Z}$ " (FALK & JUNG, [1959], S. 125). Die metrischen Funktionen sind danach nicht die "Variablen" einer physikalischen Theorie, sondern nur die numerischen Darstellungen der schon vorgegebenen physikalischen Variablen auf dem Bereich der reellen Zahlen.

Die Frage, ob diese Bestimmung der "physikalischen Variablen" für die ganze Physik sinnvoll ist, wollen wir offen lassen. Auf jeden Fall scheint sie für die Bestimmung der grundlegenden Begriffe der Thermodynamik sinnvoll zu sein; und zwar ist ihre Bestimmung in diesem Fall so geartet, daß man für die "Klassen-Einteilung" und für die "Anordnung" eine Übergangsrelation $\Rightarrow$ im oben erklärten Sinn annimmt. Andererseits ist das Wort "Variable" für ein solches Gebilde un Zweckmäßig, da es zu Konfusionen mit dem üblichen Variablenbegriff der Logik und Mathematik führen könnte. Aus diesen Gründen schlagen wir statt "physikalischer Variable" den Term "Attribut" vor, da dieser Term eine charakteristische empirische Eigenschaft der Systeme bezeichnen soll.

D 8: $\text{Att}(X) \longleftrightarrow_{\text{df}} \text{Es gibt eine operationelle Basis}$
 $\mathcal{J} = \langle \mathcal{J}, \Rightarrow, \emptyset, \sim \rangle$, so daß
 $X = \langle \mathcal{J}/\Leftrightarrow, \Rightarrow \rangle$

Th 8: Ein Attribut ist eine Halbordnung, da $\Rightarrow$ eine
Halb Ordnungsrelation ist (Th 5).

Jetzt sind wir imstande, die Begriffe vom "Koordinaten-
system" für eine Zustandsmenge und vom "System" formal zu
definieren. Unsere Bestimmungen dürften der Intention von
FALK & JUNG entsprechen:

"Koordinaten eines Systems sind eine Anzahl von Variablen
[d.h. von Attributen], die so beschaffen sind, daß sich
jeder Zustand eindeutig als Klassen-Durchschnitt dieser
Variablen beschreiben läßt, oder in der Sprache der Dar-
stellungen der Variablen, daß jeder Zustand durch ein
Werte-n-Tupel eindeutig bestimmt ist" (FALK & JUNG, [1959],
S. 145).

Es ist zweckmäßig, zunächst den Koordinatenbegriff und
erst dann den System-Begriff formal einzuführen.

D 9: $\text{Koo}(Z, \langle X_1, \dots, X_n \rangle) \longleftrightarrow_{\text{df}} \bigwedge_{i=1}^n \text{Att}(X_i) \wedge$
 $\bigwedge_{i(1 \leq i \leq n} \rightarrow \bigwedge_{z \in Z} \bigvee_{k_1 \in \pi_1 X_1, \dots, \bigvee_{k_n \in \pi_1 X_n}$
 $(\{z\} = \bigcap_i k_i))$

lies: $X_1, \dots, X_n$ ist ein Koordinatensystem für Z .

Diese Definition ist als Präzisierung des letzten Zitats von
FALK & JUNG intendiert. Wir könnten auch sagen, daß Z durch
die Koordinaten $X_1, \dots, X_n$ "physikalisch determiniert" ist⁽¹⁾.

(1) Der hier eingeführte Begriff von "Koordinatensystem"
dürfte genau dem entsprechen, was GILES als "thermodynamic
space" (GILES, [1964], Kap. 8) bezeichnet, obwohl die ein-
leitenden Bestimmungen von GILES zunächst ganz anders aussehen.

Ein System definieren wir dann als ein Pseudosystem, das durch mindestens einen Satz von Koordinaten "determiniert" ist.

$$\underline{D\ 10}: \text{Sys}(Z) \longleftrightarrow_{\text{df}} \text{PSys}(Z) \wedge \bigvee_{X_1, \dots, X_n} (\text{Koo}(Z, \langle X_1, \dots, X_n \rangle))$$

Man beachte, daß ein einziges System Z durch verschiedene Koordinaten determiniert werden kann. Für den Systembegriff verlangen wir hier keine Eindeutigkeit der determinierenden Koordinaten. Die Hauptsache ist, daß es überhaupt Koordinaten gibt, die das System bestimmen.

Als nützliche Abkürzung kann man weiter definieren, was es heißt, daß etwas eine Koordinate für ein System ist:

$$\begin{aligned} \underline{D\ 11}: \text{KS}(X, Z) \longleftrightarrow_{\text{df}} & \text{Sys}(Z) \wedge \\ & \bigvee_{X_1, \dots, X_n, i} (\text{Koo}(Z, \langle X_1, \dots, X_n \rangle) \wedge \\ & 1 \leq i \leq n \wedge X = X_i) \end{aligned}$$

KAPITEL II

DER THERMODYNAMISCHE THEORIENRAHMEN

Der thermodynamische Theorienrahmen (abgekürzt: TTR) soll umreißen, welchen allgemeinen Eigenschaften bzw. Prinzipien jede thermodynamische Theorie genügen muß, um als solche anerkannt zu werden. Diese allgemeinen Prinzipien, die im folgenden durchnummeriert werden, könnten bei einer liberalen Redeweise als "Axiome des TTRs" bezeichnet werden. Sie sind aber eigentlich keine Axiome eines direkt interpretierbaren Axiomensystems, sie stellen keine Aussagen über konkrete empirische Sachverhalte dar. Vielmehr handelt es sich dabei um einen Teil dessen, was M. BUNGE "Protophysik" nennt:

"a quaint collection of nonformal yet generic and important principles and theories ... an heterogeneous assortment of principles and theories; consequently it has by itself no great deductive power" (BUNGE, [1967], S. 85).

Man könnte diese Prinzipien als "methodologische Prinzipien" zur Aufstellung konkreter Theorien betrachten — diese Bezeichnung sollte aber nicht normativ verstanden werden.

Die gegenwärtige Darstellung des TTRs ist in mehreren Hinsichten unvollständig, sowohl inhaltlich wie auch formal. Dies hängt damit zusammen, daß auf diesem Gebiet noch sehr viele Unklarheiten bestehen: Der Begriff des Theorienrahmens selber ist bis jetzt von den Wissenschaftstheoretikern nicht beachtet worden. Andererseits sind tiefer liegende Gründe

dafür anzunehmen, daß der TTR nicht hinreichend präzise rekonstruiert werden kann. Möglicherweise verhält es sich hier wie bei den WITTGENSTEINSchen Familienähnlichkeiten, die sich ja auch nicht durch eine vollständige Liste von Eigenschaften festlegen lassen. Zum Begriff der Thermodynamik als allgemeinen Rahmen, dessen Grenzen nicht präzise angegeben werden können, bemerkt TISZA in seinem Artikel von 1970:

"The notion of thermodynamics evolving to account for a widening range of experience is too unwieldy to be confined within an appropriate range of validity. ... The term thermodynamics can then still be used in a generic sense to designate the whole cluster of precisely defined theories" (TISZA, [1970], S. 109).

Trotz der erwähnten Schwierigkeiten, erscheint es uns sinnvoll, den TTR versuchsweise durch einige Begriffe und Prinzipien festzulegen. Dabei stützen wir uns teilweise auf andere Autoren, vor allem auf FALK & JUNG. Unsere Aufgabe hier besteht z.T. in einer Spezifizierung der operationellen Basen und der von ihnen abgeleiteten Begriffe. Der Kürze wegen nennen wir die Gesamtheit der im Kap. I eingeführten Begriffe das "operationelle Begriffsgerüst" für eine thermodynamische Theorie (abgekürzt: OBG).

Im folgenden bezeichnet "Θ" eine Variable für eine beliebige thermodynamische Theorie.

Entropie und Energie

1. Prinzip: Im OBG für Θ gibt es zwei Übergangsrelationen
 $\xRightarrow{A}$ (Übergang unter "adiabatischer Isolation") und $\xRightarrow{E}$ (Übergang unter "energetischer Isolation"), die folgende Bedingungen erfüllen:

$$(a) \quad \text{Ve}(\overleftrightarrow{A})$$

$$(b) \quad \overleftrightarrow{E} = \overleftrightarrow{E}$$

$$(c) \quad \overleftrightarrow{E} \subset \overleftrightarrow{A}$$

Diese drei Forderungen an die Übergänge unter adiabatischer bzw. unter energetischer Isolation sind von FALK & JUNG informal gestellt worden; in einer etwas formaleren Sprechweise erscheinen sie ferner in der Arbeit von HORNIX, die als Präzisierung der Darstellung von FALK & JUNG gelten kann. Eine zu (a) analoge, doch etwas schärfere Bedingung enthält sowohl die Darstellung von GILES (sein Axiom (vi)) als auch die von ROBERTS & LUCE (vgl. ferner KRANTZ et al., [1971], S. 114).

Aus (a) folgt nach Th 7' von Kap. I, daß das Universum der Zustände in Θ in "parallele Ketten" von adiabatisch-reversiblen Klassen aufgeteilt werden kann. Jede dieser Ketten repräsentiert eine — wie FALK & JUNG es nennen — "empirische Entropie" für ein System. Nicht alle Zustände können durch adiabatische Isolation verknüpft werden; wenn aber zwei Zustände mit einem dritten adiabatisch verknüpfbar sind, dann sind auch die beiden ersten miteinander adiabatisch verknüpfbar. Diese Eigenschaft ist die sog. bedingte Konnexität einer verzweigungslosen Relation (vgl. Kap. I, S. 25 ff.).

Bedingung (b) ist intuitiv plausibel: Wenn $\underline{z}_1$ aus $\underline{z}_0$ unter energetischer Isolation erreichbar ist, dann ist auch das Umgekehrte der Fall, d.h. die energetische Isolation ist reversibel. Ferner, wenn ein System energetisch isoliert ist, dann ist es a fortiori adiabatisch isoliert; dies ist die Bedeutung von (c). Danach kann die energetische Isolation als ein "degenerierter Fall" einer verzweigungslosen Relation

gedeutet werden (vgl. FALK & JUNG, [1959], S. 124, 142); die "Energie-Ketten" bestehen jeweils aus einer einzigen reversiblen Kette.

Die Einführung von zwei verschiedenen Übergangsrelationen $\xrightarrow{A}$, $\xrightarrow{E}$ im OBG läuft auf die Festlegung von mindestens zwei operationellen Basen $\mathcal{I}_1, \mathcal{I}_2$ für θ hinaus, die sich auf jeden Fall bzgl. $\pi_1 \mathcal{I}_1, \pi_2 \mathcal{I}_2$ unterscheiden. Es wird also angenommen, daß es Einrichtungen im Laboratorium gibt, die den Übergängen $z \xrightarrow{A} z', z \xrightarrow{E} z'$ einen operationellen Sinn verleihen. Übergänge unter adiabatischer Isolation sind z.B. in einem System realisierbar, das in einer Dewar-Flasche eingeschlossen ist; auf dieses System kann Energie nur in Form von mechanischer Arbeit, nicht aber in Form von Wärme übertragen werden. Die energetische Isolation ist schwieriger zu kontrollieren. Es wird angenommen, daß unter bestimmten Bedingungen Übergänge "ohne jede Mitwirkung der Umgebung" erfolgen. Dazu meinen FALK & JUNG:

"... die energetische Isolation ist in ihrer experimentellen Realisierung nur schwer zu übersehen. Dagegen gibt es in praxi meist eine weitere System-Einwirkung, die relativ leicht zugänglich ist, nämlich die "räumliche Isolation", welche zu der energetischen in der Beziehung steht, daß jeder Übergang unter räumlicher Isolation auch ein Übergang unter energetischer Isolation ist (nicht dagegen umgekehrt)" (FALK & JUNG, [1959], S. 143).

Die eindeutige Festlegung der adiabatischen bzw. energetischen Isolation erfolgt auf jeden Fall erst durch die metrischen Funktionen, die mit ihnen verbunden sind: Entropie bzw. Energie. Dies wird in folgendem Prinzip festgehalten:

2. Prinzip: $\emptyset$ enthält zwei stetige, reelle Zustandsfunktionen $\underline{S}$, $\underline{U}$ mit den Eigenschaften:

$$(a) \quad z \xRightarrow[A]{\quad} z' \longrightarrow S(z) \leq S(z')$$

$$(b) \quad S(z \otimes z') = S(z) + S(z')$$

$$(c) \quad z \xRightarrow[E]{\quad} z' \longrightarrow U(z) = U(z')$$

$$(d) \quad U(z \otimes z') = U(z) + U(z')$$

Diese Bedingungen sind von FALK & JUNG, HORNIX, DUISTER-MAAT und in etwas modifizierter Form von GILES und ROBERTS & LUCE aufgestellt worden. Sie verbinden die theoretischen Funktionen mit der operationellen Grundlage. Allerdings gehen diese Autoren u.E. einen Schritt zu weit und behaupten, Entropie und Energie könnten allein durch Metrisierung einer Struktur mit $\xRightarrow[A]{\quad}$, $\xRightarrow[E]{\quad}$, $\otimes$ definiert werden. Dies hängt mit dem von ihnen mehr oder weniger implizit vertretenen Operationalismus zusammen. Sie meinen, in einer adäquaten Axiomatisierung der Thermodynamik sollte man alle thermodynamischen Funktionen (besonders aber die "problematischen": Entropie und Energie) aus einer geeigneten operationellen Grundlage "ableiten". Viele dieser Axiomatisierungen enthalten also als wesentlichen Bestandteil die Konstruktion einer für die Thermodynamik charakteristischen operationellen Grundlage, die eine "Definition" von Entropie und Energie erlauben sollte.

Wir wollen hier die große Bedeutung der Versuche, die operationellen Grundlagen der Thermodynamik zu klären, nicht bestreiten; wir sind im Gegenteil der Überzeugung, daß dies ein äußerst wichtiger Aspekt der begrifflichen Festlegung des TTRs ist. Andererseits ist es ebenfalls unschwer einzusehen, daß das Streben nach einer Definition von Entropie

und Energie durch operationelle Begriffe eine Folge des operationalistischen Standpunktes ist, nach dem alle physikalischen Begriffe mit Operationen aus der Laboratoriums-Empirie "identifiziert" werden sollen.

Wenn man nämlich erstens annimmt, daß in allen relevanten Theorien eine theoretische von einer nicht-theoretischen Stufe zu unterscheiden ist (wobei die theoretischen Größen im allgemeinen nicht Ramsey-eliminierbar sind), und zweitens, daß insbesondere Entropie und Energie als thermodynamisch-theoretisch zu betrachten sind (wie wir in Kap. III zeigen wollen), dann erscheint das Streben nach einer "operationellen Definition" von Entropie und Energie als zwecklos.

Man könnte daran die Frage anschließen: Wozu dann überhaupt noch die Einführung qualitativ-operationeller Begriffe wie "Übergang", "Zusammensetzung", "Gleichgewicht"?

Der Grund dafür ist folgender: Entropie, Energie und auch die anderen metrischen Funktionen der Thermodynamik sind tatsächlich mit solchen operationellen Begriffen verbunden in dem Sinn, daß sie in bestimmten Anwendungen der Theorie in bestimmten Beziehungen zu den operationellen Begriffen stehen. Das heißt aber nicht, daß jene metrischen Funktionen durch diese Begriffe vollständig festgelegt werden. Es gibt viele Anwendungen der Thermodynamik, wo die Werte der Entropie etwa nicht durch die Axiome für $\xrightarrow{A}$ und $\otimes$, sondern einfach durch Gesetze der eigenen Theorie ermittelt werden können. Hinzu tritt, daß die Bedeutung solcher operationellen Begriffe eigentlich erst durch die Thermodynamik selbst festgelegt wird.

Die Entscheidung darüber, ob für ein vorgegebenes Zustands-paar $\langle z, z' \rangle$, etwa die Relation $z \xrightarrow{A} z'$ zutrifft oder nicht, wird in vielen Fällen durch die Theorie selber ge-

fällt. Die Einführung eines OBGs für eine thermodynamische Theorie sollte nicht mit dem Versuch verwechselt werden, alle thermodynamischen Begriffe "auf eine operationelle bzw. Beobachtungssprache zu reduzieren". Die Arbeit von FALK & JUNG und in noch stärkerem Maße die von GILES, die beide in anderen Beziehungen so wertvoll sind, scheinen von dieser Verwechslung irregeleitet worden zu sein.

Als Korollar der zwei ersten Prinzipien kann man folgende bekannte Aussage über Zusammensetzungen unter energetischer Isolation aufstellen: Wenn ein unter energetischer Isolation gehaltenes zusammengesetztes System einen Übergang erfährt,

$z_1 \otimes z_2 \xrightarrow{E} z'_1 \otimes z'_2$, dann gilt:

$$\Delta U(z_1) + \Delta U(z_2) = 0 \wedge \Delta S(z_1) + \Delta S(z_2) \geq 0.$$

Dies folgt unmittelbar aus den Prinzipien 1 (c), 2.

Wesentlich für die Ableitung dieses allgemeinen Ergebnisses ist die Bedingung 1 (c), nämlich das Verhältnis zwischen energetischer und adiabatischer Isolation, das zum entsprechenden Verhältnis zwischen Energie und Entropie führt. Als zweites allgemeines Verhältnis zwischen beiden thermodynamischen Begriffen führen FALK & JUNG das Gesetz von NERNST ein, und zwar in der exakteren Fassung, die FALK selber in seinem Artikel für dieses Gesetz vorgeschlagen hat. Dieses "NERNST-PLANCK-FALK-Gesetz" enthält eigentlich drei verschiedene Bedingungen:

- "(a) Die Entropie eines thermodynamischen Systems besitzt einen kleinsten Wert (der auf Null normiert werden kann). (b) Die Energie eines thermodynamischen Systems ist (mindestens) einseitig beschränkt. Zur unbeschränkten Seite hin heißt die Energie zunehmend. (c) Die Energie-Klasse mit dem kleinsten Energie-Wert des Systems ist enthalten (oder identisch mit) der Entropie-Klasse des kleinsten Entropie-Wertes" (FALK & JUNG, [1959], S. 145).

Über das NERNSTsche Gesetz ist viel diskutiert worden. Seine Allgemeingültigkeit ist bezweifelt worden, und seine Bedeutung für sämtliche thermodynamischen Theorien scheint ebenfalls nicht klar zu sein. Da es u.E. nicht sehr zweckmäßig ist, dieses Gesetz schon auf der Stufe des TTRs als für alle Theorien geltendes Prinzip zu fordern, wollen wir hier diese Frage noch offen lassen. In Kap. III werden wir NERNSTs Gesetz (in der FALKschen Fassung) ausführlicher behandeln.

Thermodynamische Koordinaten

In Θ werden im allgemeinen andere Größen außer Entropie und Energie betrachtet, die die Zustände eines Systems mitbestimmen. Ihre allgemeinen Charakteristiken und ihre Beziehungen zu Entropie und Energie sollen nun beschrieben werden.

3. Prinzip: Θ enthält außer $\underline{S}$, $\underline{U}$ andere reelle Zustandsfunktionen (mindestens eine) $\underline{f}_1, \dots, \underline{f}_n$, für die man im OBG entsprechende Isolationen $\xRightarrow{\underline{f}_i}$ angeben kann, so daß jede $\underline{f}_i$ sich zur entsprechenden $\xRightarrow{\underline{f}_i}$ wie die Energie zu $\xRightarrow{E}$ im Prinzip 2 verhält, d.h.:

$$(a) \quad z \xRightarrow{\underline{f}_i} z' \longrightarrow f_i(z) = f_i(z').$$

(In der gegenwärtigen Form haben wir diese Forderung dem Artikel von HORNIX entnommen; implizit scheint sie auch von FALK & JUNG angenommen zu werden.)

Außerdem wird gefordert, daß alle $\underline{f}_i$ additiv sind:

$$(b) \quad f_i(z \otimes z') = f_i(z) + f_i(z')$$

Größen, die (a) und (b) erfüllen, werden in diesem Kontext manchmal "konservativ" genannt. GILES nennt sie "com-

ponents of content" ("since they are measures of commodities 'contained' in the state under consideration", GILES, [1964], S. 37).

Beispiele dafür, die in verschiedenen thermodynamischen Theorien auftreten, sind außer Energie auch Volumen, Masse bzw. Mol-Zahlen, elektrische Ladung, magnetischer Fluß, Impuls, Drehimpuls, usw. (vgl. GILES, [1964], S. 37, 119, 130-131). Anzahl und Beschaffenheit der einzelnen f_i werden im TTR nicht spezifiziert; dies ist die Aufgabe der einzelnen thermodynamischen Theorien.

4. Prinzip: Jede Funktion f_i vom Satz $f_1, \dots, f_n$ verhält sich gegenüber S, U folgendermaßen: Für jedes betrachtete System Z gilt:

$$\bigwedge_{i,z,z' \in Z} \left[f_i(z) < f_i(z') \wedge \bigwedge_{j(j \neq i)} f_j(z) = f_j(z') \right. \\ \left. \rightarrow \begin{matrix} S(z) < S(z') \\ (>) \end{matrix} \vee \begin{matrix} U(z) < U(z') \\ (>) \end{matrix} \right]$$

d.h. es wird die Monotonie der Entropie oder Energie bzgl. jeder einzelnen Funktion bei Konstanthalten der restlichen Funktionen des Satzes gefordert (vgl. FALK & JUNG, [1959], S. 146). Die Monotonie kann entweder "Zuwachs-" oder "Abnahme-Monotonie" sein. Das "oder" im Konsequens des Konditionalsatzes bedeutet im allgemeinen kein Ausschließen: Die thermodynamisch interessanten Fälle sind gerade diejenigen, bei denen das "oder" durch ein "und" ersetzt werden kann; hier haben wir uns an der allgemeinen Formulierung von FALK & JUNG orientiert.

Mit den thermodynamischen Funktionen sollen nun zustandsbestimmende thermodynamische Attribute im OBG verbunden werden, die sich dann als thermodynamische Koordinaten im Sinn

von D 9 in Kap. I erweisen und somit die thermodynamischen Systeme im OBG festlegen sollen. Dies bedeutet wiederum eine Verknüpfung (aber keine "Reduktion"!) der metrischen Funktionen der Theorie mit der "Laboratoriums-Empirie".

Attribute bestehen gemäß D 8, Kap. I, aus halbgeordneten Mengen von $\Rightarrow$ -reversiblen Klassen. Im Fall einer verzweigungslosen $\Rightarrow$ -Relation besteht das Attribut, das ihr entspricht, in einer Gesamtheit von geordneten Ketten von reversiblen Klassen. Dies ist also der Fall für die Entropie als Attribut, denn wir haben gesehen, daß die Entropie-Funktion die Ordnung der adiabatisch-reversiblen Klassen durch $\Rightarrow_A$ widerspiegelt. (Prinzip 1 (a) besagt ja, daß $\Rightarrow_A$ eine verzweigungslose Relation ist.) Im Fall der anderen Größen sind die entsprechenden Attribute nicht so unmittelbar gegeben wie bei der adiabatischen Isolation, denn es wird keine Ordnung der reversiblen Klassen auf der operationellen Stufe der Isolationen aufgestellt. Die Ordnung wird erst durch die metrischen Funktionen U, f_i selbst festgelegt.

Dies ist freilich ein mit dem Operationalismus kaum vereinbarbarer Sachverhalt, wie die komplizierten Ausführungen von FALK & JUNG, HORNIX und GILES bzgl. dieses Punktes bezeugen. Von dem hier angenommenen Standpunkt aus stellt dies aber kein besonderes Problem dar, denn wir wollen nicht die metrischen Funktionen aus den qualitativen Attributen "ableiten" oder definieren, sondern umgekehrt: Aus der Annahme, daß es gewisse metrische Funktionen gibt, folgt auf jeden Fall, daß man im OBG für θ gewisse qualitative Attribute festlegen kann, die mit den rein operationell eingeführten Isolationen in Zusammenhang stehen.

Mit den Funktionen S, U, f_i und den Isolationen $\Rightarrow_A$, $\Rightarrow_E$, $\Rightarrow_C$ sind also jeweils thermodynamische Attribute X_S, X_U, X_i

eindeutig verbunden (die Zuordnung wird durch die Indizes ausgedrückt); mit ihnen werden wir im folgenden gemäß den von FALK & JUNG gegebenen Richtlinien arbeiten.

Bevor wir uns dieser Aufgabe zuwenden, sei ein inhaltlich wichtiger Punkt hervorgehoben. Die Tatsache, daß die thermodynamisch relevanten Attribute (teilweise) erst durch die metrischen Funktionen festgelegt werden, bedeutet keineswegs, daß man ohne diese Funktionen weder Attribute an einer Zustandsmenge Z feststellen noch diese Zustandsmenge sogar als System betrachten kann. Im OBG können zunächst alle denkbaren Übergänge betrachtet und alle möglichen empirischen Ordnungen von reversiblen Klassen versucht werden. Welche von ihnen jedoch für thermodynamische Zwecke relevant sind, kann ohne Mithilfe der Theorie selbst nicht festgestellt werden. Diese Situation kommt bei FALK & JUNG ziemlich klar zum Ausdruck. Am besten zitieren wir ihre eigenen Überlegungen dazu ausführlich. (Man beachte, daß ihre "Variablen" unsere "Attribute" sind.)

"Die Situation scheint im Rückblick auf unseren Ausgang einen Zirkelschluß zu enthalten: Zunächst bezeichneten wir als das wesentliche Problem einer Axiomatik der Thermodynamik ..., die Charakterisierung von Variablen in einer als gegeben betrachteten Zustands-Menge, und nun stellen wir fest, daß jede Zustandsmenge selbst mittels Variablen definiert wird. Der springende Punkt ist, daß es sich bei der Vorgabe von Z um irgendwelche Variablen handeln kann, während die Theorie eine Charakterisierung bestimmter Variablen verlangt. Dabei kann der Fall eintreten, daß Zustände, die zunächst unterschieden werden, im Rahmen der Theorie ihre Unterscheidbarkeit verlieren. Es ist leicht einzusehen, daß dies tatsächlich der realen physikalischen Praxis entspricht; denn es ist irrig anzunehmen, daß die uns so vertrauten physikalischen Variablen etwas sind, was sich ohne Bezugnahme auf eine Theorie oder wenigstens eine theoretische Absicht definieren ließe. Der Ausgang jeder wissenschaftlich-naiven Beobachtung besteht zunächst in der Sammlung aller registrierbaren Merkmale eines realen

Objektes und benutzt diese zur Bildung von Variablen. Die Untersuchung der Beziehungen dieser Variablen untereinander deckt dann Zusammenhänge auf, die wiederum als Auswahlprinzip benutzt werden können, indem man sich auf die "interessantesten" unter diesen Zusammenhängen beschränkt" (FALK & JUNG, [1959], S. 146).

Hier wäre nur zusätzlich zu bemerken, daß die "interessanten" Attribute eben diejenigen sein werden, die mit metrischen Funktionen in einer bestimmten Art und Weise (die hier im Fall der Entropie und Energie exemplifiziert worden ist) verknüpft sind, wobei diese Funktionen notwendigerweise in die Aufstellung von quantitativen Gesetzen innerhalb einer bestimmten Theorie eingehen. Somit könnte man von einer "nachträglichen Systematisierung" der operationellen Attribute durch die metrischen Begriffe einer vorgegebenen Theorie sprechen. (Oder auch sehr grob gesagt: Die Theorie selbst bestimmt die für sie relevante operationelle Grundlage.)

5. Prinzip: Die Attribute $\underline{X}_S, \underline{X}_U, \underline{X}_1, \dots, \underline{X}_n$ sollen jeden Zustand eines in Θ betrachteten Systems $\underline{Z}$ eindeutig festlegen, und zwar in dem in D 9, Kap. I, genau präzisierten Sinn, daß nämlich

$$\text{Koo}(Z, \langle \underline{X}_S, \underline{X}_U, \underline{X}_1, \dots, \underline{X}_n \rangle)$$

(Diese Forderung entspricht sinngemäß dem Axiom 6 a) von FALK & JUNG.)

Als Korollar kann man die Form der Koordinaten für zusammengesetzte Systeme aus diesem Prinzip ableiten, nämlich:

$$\text{Koo}(Z_1, \langle \underline{X}_S, \underline{X}_U, \underline{X}_1, \dots, \underline{X}_n \rangle) \wedge \text{Koo}(Z_2, \langle \underline{X}_S, \underline{X}_U, \underline{X}_1, \dots, \underline{X}_n \rangle) \rightarrow \\ \text{Koo}(Z_1 \bar{\otimes} Z_2, \langle \underline{X}_S \bar{\otimes} \underline{X}_S, \underline{X}_U \bar{\otimes} \underline{X}_U, \underline{X}_1 \bar{\otimes} \underline{X}_1, \dots, \underline{X}_n \bar{\otimes} \underline{X}_n \rangle)$$

(Man kann sich leicht vorstellen, wie $\bar{\otimes}$ durch $\bar{\otimes}$ zu definieren wäre.)

Denn angenommen es gibt k_S^1, k_U^1, k_i^1 und k_S^2, k_U^2, k_i^2 , so daß

$$\{z_1\} = k_S^1 \cap k_U^1 \cap \dots \cap k_i^1 \cap \dots$$

$$\{z_2\} = k_S^2 \cap k_U^2 \cap \dots \cap k_i^2 \cap \dots$$

für beliebige z_1, z_2 .

Aus der Definition von $k_S^1 \bar{\otimes} k_S^2$ ergibt sich, daß $z_1 \otimes z_2 \in k_S^1 \bar{\otimes} k_S^2$; entsprechend gilt für $k_i^1 \bar{\otimes} k_i^2$. Also

$$\{z_1 \otimes z_2\} = (k_S^1 \bar{\otimes} k_S^2) \cap (k_U^1 \bar{\otimes} k_U^2) \cap \dots \cap (k_i^1 \bar{\otimes} k_i^2) \cap \dots$$

Dies gilt laut Annahme für alle $z_1 \in Z_1, z_2 \in Z_2$. Somit erlangen wir das erwünschte Resultat:

$$Koo(Z_1 \bar{\otimes} Z_2, \langle X_S \bar{\otimes} X_S, X_U \bar{\otimes} X_U, \dots, X_i \bar{\otimes} X_i, \dots \rangle) .$$

Die Tatsache, daß für ein zusammengesetztes System dieselbe Koordinate X_i sozusagen zweimal auftritt, entspricht der inhaltlichen Deutung des Koordinatenbegriffs. Danach werden zur Bestimmung von Zuständen der Art $z_1 \otimes z_2$ im allgemeinen zwei Äquivalenzklassen k_i^1, k_i^2 von jeder X_i benötigt, die eine für z_1 , die andere für z_2 . Für mehrfach zusammengesetzte Systeme gilt natürlich das Entsprechende.

Die Attribute X_S, X_U, X_i nennen wir "thermodynamische Koordinaten" für das System Z . Wir schreiben $TKS(X_i, Z)$. Das durch sie determinierte System — das im Prinzip auch auf eine andere Weise determiniert sein könnte — kann somit als thermodynamisches System gekennzeichnet werden.

Gemäß einer naheliegenden Verallgemeinerung des Wortgebrauchs werden wir nicht nur die Attribute X_i , sondern auch die entsprechenden Funktionen f_i als "thermodynamische Koordinate" bezeichnen, denn quantitativ werden die Zustände des Systems durch die Funktionen f_i eindeutig bestimmt.

Wir schreiben dann: $Koo(Z, \langle S, U, f_1, \dots, f_n \rangle)$.

Gleichgewichte und die Extremalprinzipien von GIBBS:

Die Abhängigkeitsverhältnisse zwischen Entropie, Energie und den anderen thermodynamischen Größen werden durch die Prinzipien 4 und 5 nicht erschöpft; hinzu kommt ein noch wichtigeres, für alle thermodynamischen Theorien notwendiges Prinzip, das erstmals von GIBBS formuliert worden ist, und das sich auf die Eigenschaften von zusammengesetzten Systemen bei einem bestimmten Gleichgewicht bezieht.

Verschiedene Gleichgewichtsrelationen (von FALK & JUNG als "Kontakt-Gleichgewichte" eingeführt) werden im OBG für Θ angenommen. Das sind Spezifizierungen der $\sim$ -Relation von Kap. I. Als für die Thermodynamik besonders relevante Beispiele können thermische, Druck- und chemische Gleichgewichte erwähnt werden. Von ihnen wird zunächst verlangt, daß sie Relationen von der $\sim$ -Art sind (vgl. D 1, Kap. I). Es sind jedoch nicht alle im OBG möglichen Gleichgewichtsrelationen für Θ relevant. Im nächsten Prinzip werden gerade diejenigen ausgewählt, die mit den in Θ angenommenen Koordinaten in Zusammenhang stehen. Kurz gesagt: Den Gleichgewichtsrelationen werden eindeutig Koordinaten des Systems zugeordnet.

Zunächst definieren wir den Begriff des reduzierten Systems. Intuitiv handelt es sich dabei um ein zusammengesetztes System $\underline{Z}_1 \otimes \underline{Z}_2$, dessen zwei Teile $\underline{Z}_1, \underline{Z}_2$ in eine bestimmte Kontaktform gebracht werden, so daß die jeweiligen Zustände in einem bestimmten Gleichgewicht stehen. Die Menge der möglichen Zustände in einem gemäß $\sim$ reduzierten System besteht aus zusammengesetzten Zuständen $\underline{z}_1 \otimes \underline{z}_2$, so daß $\underline{z}_1 \sim \underline{z}_2$ gilt. Es ist also eine Teilmenge von $\underline{Z}_1 \otimes \underline{Z}_2$. Wir schreiben

$$\underline{D\ 1}: [z_1 \bar{\otimes} z_2]_{\sim} = \{z / \bigvee_{z_1, z_2} (z = z_1 \bar{\otimes} z_2 \wedge z_1 \in Z_1 \wedge z_2 \in Z_2 \wedge z_1 \sim z_2)\}$$

Selbstverständlich kann man das Konstruktionsverfahren für mehrere $\sim$ -Relationen iterieren und somit mehrfach reduzierte Systeme gewinnen: $[z_1 \bar{\otimes} z_2]_{\sim_1, \sim_2, \dots}$

Wie wir noch sehen werden, geht der Begriff des reduzierten Systems in die Formulierung des GIBBSschen Prinzips wesentlich ein (vgl. FALK & JUNG, [1959], S. 153).

FALK & JUNG stellen in ihrem Axiom 6 c) eine Art Assoziativitätsbedingung für reduzierte Systeme als allgemeine Forderung an diesen Begriff, nämlich:

$$[[z_1 \bar{\otimes} z_2]_{\sim} \bar{\otimes} z_3]_{\sim} = [z_1 \bar{\otimes} [z_2 \bar{\otimes} z_3]_{\sim}]_{\sim} = [z_1 \bar{\otimes} z_2 \bar{\otimes} z_3]_{\sim}$$

d.h., die durch $\sim$ hergestellten Gleichgewichtszustände eines dreifach zusammengesetzten Systems sind unabhängig von der Reihenfolge der Zusammensetzung. Dies kann aber im gegenwärtigen Rahmen als eine aus dem OBG abgeleitete Eigenschaft bewiesen werden.

Th 1: Für jede Gleichgewichtsrelation $\sim$ gilt:

$$[[z_1 \bar{\otimes} z_2]_{\sim} \bar{\otimes} z_3]_{\sim} = [z_1 \bar{\otimes} [z_2 \bar{\otimes} z_3]_{\sim}]_{\sim}$$

Beweis: $[z_1 \bar{\otimes} z_2]_{\sim} \bar{\otimes} z_3]_{\sim} =$

$$= \{z / \bigvee_{z_{12}, z_3} (z = z_{12} \bar{\otimes} z_3 \wedge z_{12} \in [z_1 \bar{\otimes} z_2]_{\sim} \wedge z_{12} \sim z_3)\} \quad \text{n. } \underline{D\ 1}$$

$$= \{z / \bigvee_{z_1, z_2, z_3} (z = (z_1 \bar{\otimes} z_2) \bar{\otimes} z_3 \wedge z_1 \sim z_2 \wedge z_1 \bar{\otimes} z_2 \sim z_3)\} \quad \text{n. } \underline{D\ 1}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left\{ z / \bigvee_{z_1, z_2, z_3} (z = z_1 \otimes (z_2 \otimes z_3) \wedge z_1 \sim z_2 \wedge \right. \\
 &\quad \left. z_1 \sim z_3 \wedge z_2 \sim z_3) \right\} \quad \text{n. } \underline{\text{D 1-(4), (7) v. Kap. I}} \\
 &= \left\{ z / \bigvee_{z_1, z_2, z_3} (z = z_1 \otimes (z_2 \otimes z_3) \wedge z_1 \sim z_2 \otimes z_3 \wedge \right. \\
 &\quad \left. z_2 \sim z_3) \right\} \quad \text{n. } \underline{\text{D 1-(7) v. Kap. I}} \\
 &= \left\{ z / \bigvee_{z_1, z_2, z_3} (z = z_1 \otimes z_2 \wedge z_1 \sim z_2 \wedge z_2 \in [z_2 \otimes z_3]_{\sim}) \right\} \\
 &\quad \text{n. } \underline{\text{D 1}} \\
 &= [z_1 \otimes [z_2 \otimes z_3]_{\sim}]_{\sim} \quad \text{n. } \underline{\text{D 1}}
 \end{aligned}$$

Durch mehrfache Anwendung von Th 1 von Kap. I folgt daraus, daß diese Zusammensetzung von reduzierten Systemen gleich $[z_1 \otimes z_2 \otimes z_3]_{\sim}$ ist.

Nun kommen wir zum nächsten — und letzten — allgemeinen Prinzip des TTRs. Der erste Teil dieses Prinzips besteht in der Konstruktion einer Zuordnung zwischen Gleichgewichten und Koordinaten. Der zweite Teil besteht in einer Formulierung der Extremalprinzipien von GIBBS, die auf FALK & JUNG, [1959], S. 150, 153, 154, und CALLEN, [1960], S. 88 zurückgeht.

Da wir in Kap. III das GIBBSsche Prinzip für den Fall der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts formal exakt (als "Constraint") aufstellen werden, beschränken wir uns hier auf eine inhaltliche Formulierung dieses Prinzips. Die exakte Formulierung läßt sich durch Verallgemeinerung der entsprechenden Aussage in Kap. III leicht gewinnen.

6. Prinzip:

(a) Jeder Gleichgewichtsrelation $\sim$ im OBG für θ

wird eindeutig eine Koordinate $\underline{f}_i$ von Θ zugeordnet; diese Zuordnung bezeichnen wir durch " Γ " und schreiben: $\Gamma(\sim) = \underline{f}_i$ (vgl. FALK & JUNG, [1959], S. 148: "Jeder Kontakt-Relation ist eindeutig eine metrische Variable zugeordnet".)

Intuitiv ist diese Zuordnung folgendermaßen zu verstehen: Wenn in einem zusammengesetzten System $\underline{Z}_1, \underline{Z}_2$ alle Funktionen $\underline{f}_j \neq \underline{f}_i$ konstant gehalten werden, so variiert $\underline{f}_i/\underline{Z}_1, \underline{f}_i/\underline{Z}_2$ solange, bis ein $\sim$ -Gleichgewicht zwischen $\underline{Z}_1, \underline{Z}_2$ hergestellt worden ist. In diesem Sinn entspricht etwa die Energie dem thermischen Gleichgewicht, das Volumen dem Druck-Gleichgewicht, usw. Die konkrete Form dieses Zusammenhangs wird in Kap. III klarer zum Ausdruck kommen.

(b) (GIBBSsches Extremalprinzip) Es sei $\Gamma(\sim) = \underline{f}_i$. Wir betrachten das zusammengesetzte System $\underline{Z}_1 \bar{\otimes} \underline{Z}_2$, das bzgl. der Funktion $\underline{f}_i$ isoliert ist (d.h. $\underline{f}_i/\underline{Z}_1 \bar{\otimes} \underline{Z}_2$ ist in einem bestimmten Intervall eine konstante Funktion). Dann wird gefordert:

(1) Falls für alle $\underline{f}_j \neq \underline{f}_i, \underline{S}, \underline{U}$, $\underline{f}_j/\underline{Z}_1, \underline{f}_j/\underline{Z}_2$ und $\underline{U}/\underline{Z}_1 \bar{\otimes} \underline{Z}_2$ konstant gehalten werden, dann gilt:

$$z \in [\underline{Z}_1 \bar{\otimes} \underline{Z}_2]_{\sim} \quad \text{gdw} \quad \underline{S}/\underline{Z}_1 \bar{\otimes} \underline{Z}_2 \quad \text{ein relatives Maximum in} \\ \underline{z} \text{ erreicht.}$$

(2) Falls für alle $\underline{f}_j \neq \underline{f}_i, \underline{S}, \underline{U}$, $\underline{f}_j/\underline{Z}_1, \underline{f}_j/\underline{Z}_2$ und $\underline{S}/\underline{Z}_1 \bar{\otimes} \underline{Z}_2$ konstant gehalten werden, dann gilt:

$$z \in [\underline{Z}_1 \bar{\otimes} \underline{Z}_2]_{\sim} \quad \text{gdw} \quad \underline{U}/\underline{Z}_1 \bar{\otimes} \underline{Z}_2 \quad \text{ein relatives Minimum in} \\ \underline{z} \text{ erreicht.}$$

Wie oben bemerkt, eine präzisere Formulierung und eine inhaltliche Erläuterung von Prinzip 6 werden in Kap. III versucht.

KAPITEL III

DIE LOGISCHE STRUKTUR DER EINFACHEN THERMODYNAMIK DES GLEICHGEWICHTS

Nachdem die allgemeinen Prinzipien jeder thermodynamischen Theorie in den zwei vorangegangenen Kapiteln angedeutet worden sind, wenden wir uns nun der Aufgabe zu, die logische Struktur einer konkreten thermodynamischen Theorie mittels des SNEEDschen Begriffsapparats im Detail exakt zu rekonstruieren. Es handelt sich vor allem darum, die modelltheoretischen Strukturen, die nach SNEED jede physikalische Theorie konstituieren, im konkreten Fall einer thermodynamischen Theorie zu bestimmen. Somit wird auch die Adäquatheit des modelltheoretischen Konzepts von SNEED an diesem Spezialfall überprüft. Am Ende dieses Kapitels sollen die in ihm dargelegten Strukturen mit dem allgemeinen Theorienrahmen verglichen werden; es wird sich zeigen, daß sie mit den dort aufgestellten allgemeinen Prinzipien in Einklang stehen.

Wir beschreiben SNEEDs Metatheorie bewußt als einen modelltheoretischen Ansatz, trotz der Tatsache, daß SNEED den Apparat der formalen Modelltheorie nicht verwendet. Diese Tatsache hat PRZEYŁECKI in seinem Artikel über SNEEDs Konzept dazu gebracht, dieses als "mengentheoretisch" zu bezeichnen und ihm einen "(formalen) modelltheoretischen" Ansatz gegenüberzustellen, der den geläufigen wissenschaftstheoretischen Vorstellungen besser entsprechen dürfte.

Es hat nicht viel Sinn, über Benennungen zu streiten; PRZEŁECKI's Gegensatz ist jedoch insofern etwas irreführend, als SNEED's Ansatz auch als modelltheoretisch bezeichnet werden kann, da er einen wesentlichen Gebrauch von modelltheoretischen Begriffen macht. Freilich handelt es sich dabei um nicht formalisierte Begriffe; dies aber bedeutet nur, daß eine "intuitive", nicht-formale Modelltheorie angewandt wird, in ähnlicher Weise, wie eine "intuitive", nicht-formale Mengenlehre für die Rekonstruktion mathematischer Theorien verwendet wird.

Der wesentliche Unterschied zwischen SNEED's Ansatz und der überlieferten wissenschaftstheoretischen Auffassung besteht vielmehr darin, daß im ersten Fall Modelle (auch wenn sie nur als halbformalisierte Entitäten auftreten) und nicht Aussagen als die "Elemente" einer physikalischen Theorie betrachtet werden sollen: Der Gegensatz beruht nicht auf der mehr oder weniger vollständigen Formalisierung der modelltheoretischen Begriffe, sondern auf dem Unterschied zwischen einer "globalen" modelltheoretischen und einer "atomaren" Aussagenkonzeption.

Inhaltliche Überlegungen zur Rekonstruktion

1. Wir beschränken unsere Analyse auf die sog. Thermodynamik "einfacher Systeme" (vgl. CALLEN, [1960], S. 8) oder, wie wir sie auch nennen werden, "einfache Thermodynamik des Gleichgewichts". Es ist im Grunde auch die Theorie, die TISZA mit der Bezeichnung "MTE" (für "macroscopic thermodynamics of equilibrium") quasi-axiomatisch systematisiert hat. Diese thermodynamische Theorie handelt von Systemen, deren Parameter nur Volumen, Druck, Mol-Zahlen, Energie, Entropie und Temperatur, nicht jedoch elektrische, magnetische oder sonstige Parameter sind. Solche Systeme werden

von CALLEN präsystematisch expliziert als

"systems that are macroscopically homogeneous, isotropic, uncharged, and chemically inert, that are sufficiently large that surface effects can be neglected, and that are not acted on by electric, magnetic, or gravitational fields" (vgl. CALLEN, [1960], S. 8).

Die Berücksichtigung dieser zusätzlichen Größen würde vom logischen Standpunkt aus auf die Aufstellung anderer thermodynamischer Theorien hinauslaufen. Dies ist auch der Standpunkt von TISZA:

"It is advisable to develop the thermodynamics of magnetic systems within a theory that has a certain amount of autonomy Entirely new problems have to be considered such as the equilibrium of magnetic phases, and, in particular, ferromagnetic domains. These problems have complicated shape dependent aspects, quite foreign to basic MTE. The same remarks hold for electric, elastic and capillary systems" (TISZA, [1966], S. 124).

Die Beschränkung auf die Thermodynamik einfacher Systeme im o.g. Sinn bedeutet zwar eine für die physikalische Praxis starke Vereinfachung, ist aber vom wissenschaftstheoretischen Standpunkt aus gar nicht so einschränkend. Wir vermuten, daß die logischen, strukturellen Eigenschaften der anderen, komplizierteren thermodynamischen Theorien von der Thermodynamik einfacher Systeme nicht wesentlich verschieden sind, so daß diese Theorie als "Paradigma" für die anderen thermodynamischen Theorien makroskopischer Phänomene gelten kann. (Diese Vermutung bezieht sich allerdings nicht auf die Theorie der Fluktuationen oder auf die Thermodynamik irreversibler Prozesse.)

Nach SNEEDs Auffassung handelt eine physikalische Theorie von empirischen Modellen. Diese Modelle bestehen aus einem Individuenbereich sowie einigen Funktionen.

Als Individuenbereich wird hier eine Menge von Zuständen gewählt. Nach einem etwas laxen Sprachgebrauch werden wir diejenigen Zustandsmengen als "Systeme" bezeichnen, von denen präsystematisch angenommen werden kann, daß sie die in Kap. I, S. 26 ff. angeführten Eigenschaften besitzen. (Genauer gesagt: Es wird angenommen, daß diese Zustandsmengen Erstglieder von Systemen im eigentlichen Sinn — vgl. D 10 in Kap. I — sind.) Nur solche Zustandsmengen werden im folgenden betrachtet. Sie sollen die "intendierten Anwendungen" im SNEEDschen Sinn ausmachen. Als einfaches Beispiel für ein solches System kann die Reihe der Zustände eines in einem Zylinder eingeschlossenen Gases gelten, das mit einem Kolben zusammengepreßt wird.

2. Nach SNEED ist für die logische Rekonstruktion jeder bedeutsamen physikalischen Theorie T wesentlich, daß man eine Unterscheidung zwischen ihrem T-theoretischen und ihrem T-nicht-theoretischen Teil trifft. Dies gilt selbstverständlich auch für die hier analysierte Theorie. Zuvor jedoch müssen wir uns überhaupt für eine geeignete Auswahl der Funktionen entscheiden, die die thermodynamischen Modelle vollständig beschreiben sollen. In der Darstellung von CALLEN werden dafür Energie, Entropie, Volumen und die Mol-Zahlen der verschiedenen chemischen Substanzen, die das System ausmachen, ausgewählt (vgl. CALLEN, [1960], S. 31). (Dies gilt auch für die MTE von TISZA ; vgl. TISZA, [1966], S. 108 ff.) Temperatur, Druck und chemische Potentiale — die sog. "intensiven Parameter" — werden durch die vorherigen Funktionen definiert. Im Falle der chemischen Potentiale besteht kaum ein Zweifel, daß sie als definierte Größen auftreten müssen, denn es gibt kein Verfahren — weder im theoretischen noch im prätheoretischen Stadium —, das eine unabhängige Messung der chemischen Potentiale ermöglicht. Dieser Begriff ist ein abgeleiteter Begriff. Was die Temperatur betrifft, so könnte

man gegen ihre thermodynamische Definierbarkeit einwenden, daß wir schon ohne Thermodynamik über einen intuitiven Begriff der Temperatur als intensive Größe verfügen, der durch eine Metrisierungstheorie eingeführt wird. Darauf würde ein Physiker wahrscheinlich erwidern, daß es sich in thermodynamischen Kontexten um die sog. thermodynamische und nicht um die intuitive oder "empirische" Temperatur handelt, und daß im Falle eines Widerspruchs zwischen thermodynamischer und intuitiver Temperatur, im thermodynamischen Kontext die erste bevorzugt wird. In sämtlichen hier benutzten Systematisierungen der Thermodynamik wird die Temperatur explizit als abgeleiteter Begriff eingeführt. Wir wollen hier also annehmen, daß die Temperatur eine definierte Größe ist, und zwar ist sie — wie wir sehen werden — durch Energie und Entropie definiert.

Trotzdem sind einige zusätzliche Bemerkungen über die Frage der Definierbarkeit der Temperatur vielleicht doch angebracht. Die eben ausgeführten Erörterungen sind im folgenden Sinn möglicherweise nicht schlüssig: Es scheint zur Zeit keine vollkommene Einigkeit zwischen den existierenden Standard-Darstellungen über die Frage zu bestehen, ob und auf welche Weise die Temperatur thermodynamisch definierbar sein soll. In den systematischeren Werken wird die Temperatur meistens als die partielle Ableitung der Energie nach der Entropie definiert; diesem Weg werden wir hier folgen. In anderen Darstellungen, die den Wärmebegriff als Grundbegriff enthalten, wird die Temperatur durch Wärme und Entropie thermodynamisch definiert. Dies entspricht der Methode, die auf KELVIN und CARATHÉODORY zurückgeht. Schließlich gibt es weniger systematische Darstellungen, wo die Temperatur zunächst unabhängig von anderen thermodynamischen Begriffen eingeführt wird, und zwar durch die Quantifizierung thermischer Eigenschaften von bestimmten Substanzen (Quecksilber,

Gase, usw.), und erst später wird dieser prätheoretische Temperaturbegriff zur thermodynamisch definierten absoluten Temperatur "erweitert". Dies würde bedeuten, daß die Temperatur zunächst und vor allem als ein primitiver Begriff eingeführt wird, der durch eine abgeleitete, aber nicht-definitorische Metrisierungstheorie konstruiert werden soll (vgl. etwa STEGMÜLLER, [1970], S. 64-69). In diesem Falle wäre die Temperatur innerhalb der Thermodynamik als nicht-definierbar zu betrachten. (Darüber hinaus wäre die Temperatur dann ein thermodynamisch-nicht-theoretischer Begriff!) Die Temperatur-Skala, die so gewonnen wird, stimmt aber nicht völlig mit der absoluten KELVINschen Temperatur-Skala überein. In der thermodynamischen Theorie wird jedoch eigentlich nur auf diese letzte Skala Bezug genommen, so daß die Werte der ersteren Skala in der Thermodynamik nicht als "echte" Temperaturen zu betrachten sind.

Freilich wird in vielen Anwendungen die sog. "empirische" Temperatur, d.i. die Temperatur-Skala, die durch präthermodynamische Größen (etwa Volumen, Druck, elektrische Potentiale) festgelegt wird, mit der "thermodynamischen" Temperatur (d.h. mit der partiellen Ableitung von Energie nach Entropie) identifiziert. Man verwendet z.B. ein Gasthermometer unter besonderen Bedingungen (niedriger konstanter Druck unter der Annahme, daß der Zustand des Gases sich nicht in der Nähe des Kondensationspunktes befindet), um Temperatur-Differenzen durch Volumen-Änderungen festzulegen. Man wäre vielleicht geneigt, aus dieser Meßmöglichkeit den Schluß zu ziehen, daß die Temperatur etwa durch Volumen definierbar sei. Dies erinnert an das Argument von E. MACH für die kinematische Definition der Masse, wonach in bestimmten Anwendungen der Mechanik die Massenverhältnisse zweier Körper durch die Verhältnisse der entsprechenden Beschleunigungen "definierbar" sein sollen. Der logische

Fehler von MACH ist von SNEED genügend analysiert worden (vgl. SNEED, [1971], S. 59, 135). MACH hat nämlich schwache Ramsey-Eliminierbarkeit der Masse in bestimmten Anwendungen mit expliziter nominaler Definition derselben verwechselt.

Auch hier darf man den Schluß ziehen, daß in bestimmten Anwendungen der Thermodynamik die Temperatur durch Volumen bzw. Druck Ramsey-eliminierbar ist. (Aus Gründen, die später noch angeführt werden, betrachten wir in dieser Darstellung die Temperatur als eine thermodynamisch-theoretische Größe, Volumen und Druck dagegen als thermodynamisch-nicht-theoretisch.) Es ist bekannt, daß diese Ramsey-Elimination nicht immer durchführbar ist — was sich in der gewohnten Feststellung ausdrückt, daß die "empirische" Temperatur nicht immer mit der "thermodynamischen" Temperatur koinzidiert (vgl. CALLEN, [1960], S. 41, oder auch TISZA, [1966], S. 76). Das heißt, die Temperatur ist nur schwach Ramsey-eliminierbar durch Volumen und Druck.

Was die Festlegung der Temperatur-Skala durch nicht-thermodynamische Parameter (etwa elektrische Größe) betrifft, so ist die Situation diesbezüglich nicht prinzipiell verschieden. Der Unterschied liegt nur darin, daß wir dann strenggenommen nicht mehr von "Ramsey-Elimination" sprechen dürfen, da in unserer Theorie keine elektrischen Größen vorkommen; vermutlich müßte dann von einer (partiellen) Reduktion bestimmter thermodynamischer Anwendungen auf bestimmte Anwendungen der Elektrodynamik die Rede sein. Auf jeden Fall handelt es sich dabei um eine intertheoretische Relation, nicht um eine Definition. Die Bedeutung der Temperatur (und darauf kommt es letzten Endes an) wird durch Entropie und Energie, also durch die Thermodynamik, eindeutig festgelegt.

Beim Druck ist die Lage etwas klarer. Der Druck ist eine ausgesprochen mechanische Größe, eine Größe, die durch zwei

Funktionen der Mechanik (bzw. der Hydromechanik), nämlich Kraft und Ortsfunktion, definiert wird. Zwar findet sich in einigen Darstellungen der Thermodynamik (etwa bei CALLEN) die Behauptung, daß der Druck als partielle Ableitung der Energie nach dem Volumen "definiert" werde. Dabei handelt es sich aber um keine Definition im logischen Sinn, also um keine Nominaldefinition. Denn die Werte, die der Druckfunktion beigegeben werden, sind nicht unabhängig von den in der (Hydro-)Mechanik für den Druck festgestellten Werten; es ist hier also nicht wie etwa im Falle der absoluten Temperaturskala, die unabhängig und primär gegenüber der "empirischen" Skala einer thermischen Metrisierungstheorie ist. Vielmehr muß der thermodynamische Druck mit dem mechanischen Druck (innerhalb einer bestimmten Genauigkeitsgrenze) übereinstimmen. Dies hat TISZA selbst eingesehen:

"We claim [und nicht etwa "we define"] that the intensity that is conjugate to the volume is the negative pressure:

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} "$$

(und dies gilt außerdem nur für Gleichgewichtszustände!)
Und zum logischen Status dieser Gleichung bemerkt er:

"This follows from a sort of correspondence principle that coordinates the relation of MTE to neighboring disciplines, in particular with the macromechanics of the system as a whole" (TISZA, [1966], S. 59).

Auch bei CALLEN finden wir einige aufschlußreiche Bemerkungen zur Definition der intensiven Größen:

"The formal definition of the temperature will be shown to agree with our intuitive qualitative concept, based on the physiological notion of "hot" and "cold". We certainly would be reluctant to adopt a definition of temperature that would contradict such strongly entrenched although qualitative notions.... Similarly we shall

soon corroborate that the pressure defined by equation 2.4 [nämlich: die vorige Gleichung] agrees in every respect with the pressure defined in mechanics. With respect to the several electrochemical potentials, we have no prior definitions or concepts and we are free to adopt the definition" (CALLEN, [1960], S. 32).

Bei einer näheren Analyse dieser Bemerkungen ersieht man, daß der erkenntnistheoretische Status von Temperatur und Druck grundverschieden ist. Bei der Temperatur handelt es sich um eine Funktion, die nicht von einer von der Thermodynamik verschiedenen Theorie erstmals eingeführt wird: Daß die Temperaturfunktion gewissen intuitiven, präsystematischen Forderungen genügen muß, heißt noch lange nicht, daß sie keine thermodynamisch-spezifische Funktion ist — genauso wenig wie intuitive, qualitative Forderungen an die Kraftfunktion diese als "prämechanisch" bestimmen.

Beim Druck ist die Lage völlig anders, denn es sind die numerischen Werte des thermodynamischen Drucks, die mit den Werten des mechanischen Drucks übereinstimmen müssen; die Druck-Funktion als solche (und nicht nur ein qualitatives Analogon dazu) ist schon in der Mechanik eingeführt. Es scheint daher inadäquat, den Druck als eine thermodynamisch definierte Größe zu betrachten. Im Gegenteil, die Beziehung zwischen dem Druck und den beiden Größen, die ihn nach CALLEN "definieren" (nämlich Energie und Volumen), werden wir als ein Fundamentalgesetz der Thermodynamik aufnehmen. Zu diesem Problem kommen wir weiter unten nochmals zurück.

3. Somit haben wir als Grundbegriffe eines thermodynamischen Modells außer der Zustandsmenge auch die Funktionen: Energie, Entropie, Volumen, Mol-Zahlen und Druck. Wir wenden uns nun der Frage zu, welche von ihnen theoretisch und welche nicht-theoretisch sind.

Daß eine solche Frage wesentlich ist für eine adäquate logische Rekonstruktion jeder physikalischen Theorie, insbesondere für die Darstellung ihres empirischen Inhalts, ist von SNEED und STEGMÜLLER sehr ausführlich dargelegt worden; hier wollen wir die Argumente nicht wiederholen. Es sei nur hervorgehoben, daß die Antwort auf jene Frage der Unterscheidung zwischen einer "empirischen Überprüfungs-basis" und einer "theoretischen Überstruktur" einen präzisen Sinn verleiht.

SNEED hat ein auf der Analyse der Meßmethoden für die Funktionswerte basierendes Kriterium vorgeschlagen, das eine klare Entscheidung darüber ermöglichen soll, welche Funktionen theoretisch und welche nicht-theoretisch innerhalb einer beliebigen vorgegebenen physikalischen Theorie sind (vgl. SNEED, [1971], S. 31 ff., ferner STEGMÜLLER, [1973], S. 50 f.). SNEEDs Kriterium ist aber mit einer Reihe von schwierigen, noch ungelösten Problemen behaftet, die seine konkrete, operative Anwendung sehr erschweren. SNEEDs Theoretizitätskriterium wäre nur dann auf eine befriedigende Weise anwendbar, wenn es in einer präziseren Gestalt formuliert wäre.

Als provisorische Lösung schlagen wir vor, solange keine adäquate Präzisierung vorhanden ist, ein viel gröberes, aber auch einfacheres Theoretizitätskriterium zu verwenden, das von den dubiosen pragmatischen Komponenten bei SNEED frei ist. Der intuitive Gedanke ist dabei folgender. Als Entscheidungsinstantz für die Theoretizität eines Begriffs soll nicht eine pragmatische Frage über die Meßmethoden, die ihn bestimmen, gestellt werden, sondern eine semantische Frage über die Bedeutung des jeweiligen Begriffs. Grob gesagt, wir werden die Funktion f als T-theoretisch charakterisieren, falls der Begriff von f keine scharfe Bedeutung ohne Heranziehen der Theorie T selbst erhält, kurz gesagt, wenn f ein

für T spezifischer Begriff ist. Wenn f dagegen eine klare Bedeutung in einer Theorie T' erhält, die unabhängig von T aufgestellt werden kann, dann werden wir sagen, daß f T-nicht-theoretisch ist. Diese Festlegung hängt natürlich bis zu einem gewissen Grad von der tatsächlichen historischen Entwicklung physikalischer Begriffe und Theorien ab. Dies braucht aber nicht unbedingt als ein Mangel des Kriteriums betrachtet zu werden.

Dieses "Kriterium" entspricht in einer etwas schärfer ausgebauten Fassung der PUTNAMschen Intuition: "a theoretical term is one which comes from a scientific theory" (PUTNAM, [1962], S. 243). Freilich ist der gegenwärtige Vorschlag nicht viel präziser formuliert als PUTNAMs Gedanken. Jedoch, wie die Analyse der Bedeutung vom Druck- und Temperatur-Begriff innerhalb der Thermodynamik implizit schon gezeigt hat, kann dieses intuitive semantische Kriterium bis zu einem gewissen Plausibilitätsgrad angewandt werden, ohne daß man in die technischen Schwierigkeiten des SNEEDschen Kriteriums in seiner ursprünglichen Form hineingerät. Eine exakte Formulierung beider Kriterien würde möglicherweise zeigen — wie SNEED selber in einer mündlichen Mitteilung angedeutet hat —, daß das pragmatische Meßmethoden-Kriterium eine Folgerung aus dem anderen Kriterium ist; hier wollen wir aber diese Frage völlig offen lassen.

Wenn wir nun fragen: "Ist die Bedeutung von Volumen und Mol-Zahlen spezifisch für die Thermodynamik?", dann ist die Antwort klar: "Nein". Die Bedeutung des Volumen-Begriffs wird in der physikalischen Geometrie festgelegt, die des Mol-Zahlen-Begriffs in der Chemie (Stöchiometrie). Beim Druck scheint die gleiche Antwort fast genauso unanfechtbar zu sein, wie wir in unserer Argumentation bereits gezeigt haben.

Andererseits scheint auch ziemlich klar zu sein, daß die Entropie keine Größe ist, die in einer die Thermodynamik nicht voraussetzenden Theorie vorkommt. Die Entropie ist ein "thermodynamisch-spezifischer" Begriff, wenn es überhaupt thermodynamisch-spezifische Begriffe gibt. Wir wollen also die Entropie als theoretische Größe einführen.

Bei der Energie ist die Lage nicht so klar. Historisch ist sie als zusammengesetzter Begriff eingeführt worden, und zwar aus dem Begriff der Arbeit und dem der Wärme. Die Arbeit ist (für die "einfachen" Systeme, die wir hier betrachten) ein mechanisch definierbarer Begriff; die Wärme dagegen nicht. Die Thermodynamik ist gerade aus dem Bestreben entstanden, eine geeignete Theorie für die Wärme aufzustellen, eine Theorie, die das Phänomen Wärme adäquat systematisieren sollte. Soll man dann vielleicht sagen, daß die Energie zum Teil theoretisch, zum Teil nicht-theoretisch ist? In der gegenwärtigen Darstellung der axiomatisierten Thermodynamik hätte dies keinen Sinn. Denn wir führen die Energie als einheitlichen Grundbegriff ein — und so wird sie auch in den systematischen Darstellungen heutzutage eingeführt. Erst in einem späteren Stadium der Theorie werden Arbeit und Wärme, wenn überhaupt, durch spezielle Gesetze und Definitionen aus dem Grundbegriff Energie gewonnen.

In seinem Buch (S. 15-17) versucht CALLEN, die Energie als eine empirische Größe, die im Laboratorium direkt meßbar ist, einzuführen. Wie man aber aus seinen Erörterungen ersieht, hängt die direkte Meßbarkeit der Energie von der Annahme ab, daß es perfekt adiabatisch isolierte Systeme gibt ("enclosed by adiabatic walls"). Für solche Systeme wird angenommen, daß die Energie vollständig durch die im System verwendete Arbeit gemessen wird. Diese Äquivalenz beruht aber auf der Annahme, daß eine Veränderung der Ener-

gie eines einfachen Systems — bei Ausklammerung der Veränderungen der Mol-Zahlen — vollständig durch die Veränderung der Entropie und des Volumens spezifiziert wird, oder in der bekannten Gleichung ausgedrückt:

$$(1) \quad dU = T \cdot dS - P \cdot dV.$$

In einem adiabatisch reversiblen Prozeß ist $dS = 0$ (es gibt keinen Wärme-Austausch), so daß die Veränderung von U vollständig durch die mechanische Arbeit $-P \cdot dV$ gemessen wird. Gleichung (1) ist aber — wie wir noch sehen werden — eine spezielle Form der Fundamentalgesetze der Thermodynamik. Die Bestimmung der Energie im günstigsten Fall setzt also bestimmt diese Fundamentalgesetze voraus.

Daß die in der Kalorimetrie durchgeführten Messungen der Energie die Gültigkeit der Thermodynamik implizit voraussetzen, hat selbst ein Operationalist wie BRIDGMAN ganz klar eingesehen:

"In any event, whatever the details of the measurement, we do have to assume ... that the conditions demanded to make possible the ordinary operations of calorimetry still hold under the general conditions assumed by the first law" (BRIDGMAN, [1943], S. 29).

(Als "first law of thermodynamics" bezeichnet BRIDGMAN das, was wir weiter unten als Fundamentalgesetz der Theorie einführen werden.)

Wir dürfen annehmen, daß ein solches Abhängigkeitsverhältnis bei jeder Methode zur direkten Messung der Energie in einem einzelnen System vorhanden ist. Wenn man also das "Meßmethoden-Kriterium" von SNEED hier anwendet, so darf man den Schluß ziehen, daß jede Methode zur Messung der Energie die Thermodynamik selbst voraussetzt. Dies kann

als zusätzliches Argument für die Annahme verwendet werden, daß die Energie thermodynamisch-theoretisch ist.

Die obigen Argumente dürfen noch nicht als schlüssig betrachtet werden, und zwar deshalb nicht, weil wir, wie gesagt, über kein endgültig befriedigendes Theoretizitätskriterium verfügen. Wir wollten nur die Annahme plausibel machen, daß Volumen, Druck und Mol-Zahlen thermodynamisch-nicht-theoretisch sind, während Energie und Entropie thermodynamisch-theoretisch sind.

4. Eine andere Unterscheidung zwischen den Funktionen, die in allen gewöhnlichen Darstellungen der Thermodynamik vorkommt, und die quer durch die Unterscheidung theoretisch-nicht-theoretisch geht, ist diejenige zwischen sog. extensiven und intensiven Parametern (Funktionen). (Bei GILES entspricht dies der Unterscheidung zwischen "components of content" und "components of potential".) Diese Unterscheidung wird uns auch hier für die Aufstellung von Constraints von Nutzen sein. Jeder extensiven Funktion entspricht eine intensive. Diese Einteilung ist nicht so sehr für einzelne, wie für zusammengesetzte Systeme von Bedeutung (deswegen führt sie zur Aufstellung von Constraints).

FALK & JUNG haben auch versucht, dem Begriff des intensiven Parameters im allgemeinen einen operationellen "Laboratoriums-Sinn" zuzuschreiben. Wir brauchen uns hier nicht um ihre Konstruktion zu kümmern. Nur folgende intuitive Erläuterung sei hier angeführt: Intensive Funktionen sind in der Thermodynamik diejenigen, die, falls sie denselben Wert für zwei zusammensetzende Systeme haben, ein bestimmtes physikalisches oder chemisches Gleichgewicht im zusammengesetzten Gesamtsystem ausdrücken. Die entsprechende extensive Variable in beiden zusammensetzenden Systemen variiert solange, bis die intensive denselben Wert in beiden Systemen

hat, d.h. bis ein Gleichgewicht erreicht worden ist.

In der einfachen Thermodynamik sind Energie, Entropie, Volumen und Mol-Zahlen die extensiven Funktionen, während Temperatur, Druck und chemische Potentiale die intensiven Parameter darstellen. Das Problem, eine für alle physikalischen Theorien allgemeingültige Charakterisierung der Unterscheidung zwischen extensiven und intensiven Größen zu geben, wird hier völlig ausgeklammert.

5. Abschließend sei der Begriff des Gleichgewichts diskutiert, welcher in der Bezeichnung des Grundprädikats der Theorie, "einfache Thermodynamik des Gleichgewichts", explizit vorkommt. Damit soll angedeutet werden, daß die Theorie eigentlich nur von den Eigenschaften der Gleichgewichtszustände handelt. Ein thermodynamisches System in dieser Theorie ist eine Zustandsmenge, aus welcher eine besondere Klasse von Zuständen ausgesondert wird, nämlich die sog. Gleichgewichtszustände; für diese Zustände, und nur für sie, werden die Gesetze der Theorie aufgestellt.

In den letzten 40 Jahren ist allmählich eine Theorie entstanden, nämlich die sog. irreversible Thermodynamik, welche auch die Aufstellung von Gesetzen für Nicht-Gleichgewichtszustände erlaubt (vgl. etwa PLANCK, [1964], Anhang von M. PÄSLER, S. 302 ff.). Wir werden sie hier völlig außer acht lassen. Es ist zwar eine Theorie, die auch zum "thermodynamischen Theorienrahmen" gehört, deren Strukturen und Gesetzmäßigkeiten jedoch ganz anders aussehen.

Die Tatsache, daß die gewöhnliche, "klassische" Thermodynamik nur von Gleichgewichtszuständen handelt (d.h. die Gesetze nur für Gleichgewichtszustände aufstellt), hat einige Autoren zu der Ansicht geführt, daß die Systeme dieser Theorie bloß Folgen von Gleichgewichtszuständen — sog.

quasistatische Prozesse — sein können, sozusagen ohne Nicht-Gleichgewichtszustände "dazwischen". So meint z.B. M. PÄSLER in seinem Anhang zu PLANCKs Thermodynamik:

"die thermodynamischen Untersuchungen werden auf nur solche Vorgänge beschränkt, die kontinuierlich durch Gleichgewichtszustände gehen"(PLANCK, [1964], Anhang, S. 303).

Einen ähnlichen Standpunkt wird in BUCHDAHL, [1966], S. 10, vertreten. Demgemäß würde in einer konsequenten logischen Rekonstruktion der Theorie der Term "Zustand" gleichbedeutend mit "Gleichgewichtszustand" sein.

Merkwürdigerweise wird aber in der tatsächlichen Anwendung der Prinzipien der Theorie zur Gewinnung von konkreten Ergebnissen und Berechnungen immer wieder und mehr oder weniger implizit auf die Existenz von Nicht-Gleichgewichtszuständen Bezug genommen. Dies gilt insbesondere für die Deutung und Anwendung des sog. "zweiten Hauptsatzes" der Thermodynamik in der GIBBSschen Fassung. Wie TISZA zutreffend bemerkt, würden die GIBBSschen Prinzipien keinen Sinn ergeben, falls man nicht außer quasistatischen Prozessen auch nicht-quasistatische Prozesse in der Theorie betrachten wollte.

Die Gesetze der Theorie werden zwar nur für Gleichgewichtszustände aufgestellt, dies bedeutet aber noch lange nicht, daß man in allen Fällen ohne den Begriff des Nicht-Gleichgewichtszustands auskommen kann. Dies wird verständlicher, wenn die Postulate der Theorie formal aufgestellt worden sind. Besonders bei der Bestimmung der Entropie zusammengesetzter Systeme wird man auf den Nicht-Gleichgewichtsbegriff nicht verzichten können:

"Were we to accept this [= die Beschränkung auf quasi-statische Prozesse] as a limitation of thermostatics, we should be unable to formulate properly the extremal property of entropy, which is an indispensable element of MTE" (TISZA, [1966], S. 40-41).

Auch GILES sondert die Gleichgewichtszustände explizit als eine echte Teilmenge des Universums der Zustände aus, und zwar als eine Teilmenge, die eine bestimmte Hyperfläche im sog. thermodynamischen Raum bildet (GILES, [1964], Kap. 9, § 9.1).

In unserer formalen Darstellung gehen wir so vor, daß wir jedes System in zwei Teilmengen unterteilen: die Menge seiner Gleichgewichtszustände und die Menge seiner Nicht-Gleichgewichtszustände. In besonderen Grenzfällen (quasi-statische Prozesse in Einzelsystemen) kann die zweite Teilmenge leer sein; die erste Teilmenge darf aber nicht leer sein, falls die Theorie überhaupt eine sinnvolle Anwendung haben soll.

Eine weitere Frage, die sich im Zusammenhang mit dem Gleichgewichtsbegriff stellt, ist folgende: Erfolgt die Unterscheidung "Gleichgewicht - Nicht-Gleichgewicht" auf der theoretischen oder auf der nicht-theoretischen Ebene der Theorie?

Zunächst würde man vielleicht glauben, es ist eine ganz einfache Sache, zu entscheiden, ob ein vorgegebenes System sich in einem Gleichgewichtszustand befindet oder nicht; dies sei sogar auf der "reinen Beobachtungsebene" feststellbar: Wenn das System ruht, so ist es in Gleichgewicht, sonst nicht. Dies wäre jedoch ein naiver Standpunkt. In der Thermodynamik ist das Problem der Gleichgewichtszustände keine Frage, die sich ohne Heranziehen der Theorie selbst beantworten ließe. Dazu können wir nochmals eine

klare und zutreffende Bemerkung von TISZA zitieren:

"Among the most important concepts of thermodynamics is that of equilibrium, an elusive concept, since there are no purely observational means for deciding whether an apparently quiescent system has actually reached equilibrium, or is merely stranded in a non-equilibrium state while imperceptibly drifting toward equilibrium" (TISZA, [1966], S. 119).

In der Tat ist das Gleichgewicht für TISZA ein undefinierter Grundbegriff, dessen Zutreffen eigentlich nur durch die Theorie selbst gerechtfertigt werden kann.

In ähnlicher Weise charakterisiert CALLEN in seinem "Postulat I" die Gleichgewichtszustände als diejenigen Zustände des Systems, die das Fundamentalgesetz der Theorie erfüllen:

"There exist particular states (called equilibrium states) of simple systems that, macroscopically, are characterized completely by the internal energy U , the volume V , and the mole numbers $N_1, N_2, \dots, N_r$ of the chemical components" (CALLEN, [1960], S. 42).

Und zur Feststellung des Gleichgewichts eines Systems bemerkt er:

"If a system that is not in equilibrium is analyzed on the basis of a thermodynamic formalism predicated on the assumption of equilibrium, inconsistencies appear in the formalism, and predicted results are at variance with experimental observations. This failure of the theory is used by the experimentalist as an a posteriori criterion for the detection of nonequilibrium states" (CALLEN, [1960], S. 13).

Dies alles legt die Feststellung nahe, daß das Gleichgewicht thermodynamisch-theoretisch ist. Wir haben somit ein Beispiel eines Begriffs, der keine Funktion ist, der

also nicht gemessen zu werden braucht, und trotzdem als theoretisch zu betrachten ist, da seine Anwendung von der Theorie selber abhängt.

Allgemeine mathematische Begriffe

Bevor wir zur eigentlichen Rekonstruktion der Thermodynamik übergehen, wollen wir an einige gewöhnliche mathematische Begriffe erinnern, die wir für unsere besonderen Zwecke brauchen. Diese Begriffe werden im Hinblick auf eine beliebige (nicht-numerische) Menge Z definiert, die man für das Spätere als eine Zustandsmenge innerhalb des Theorienprädikats deuten kann.

D 1: Metrischer Raum

$\langle Z, d \rangle$ ist ein metrischer Raum gdw_{df}:

- (1) $Mg(Z) \wedge Z \neq \emptyset$
- (2) $Fkt(d) \wedge D_I(d) = Z \times Z \wedge D_{II}(d) \subseteq \mathbb{R}^+$
- (3) $d(z, z') = 0 \iff z = z'$
- (4) $d(z', z'') \leq d(z, z') + d(z, z'')$

d heißt die "Metrik" des Raumes.

(Aus Bedingungen (3), (4) folgt insbesondere $d(z, z') = d(z', z)$, wie man leicht überprüfen kann.)

D 2: Stetige und differenzierbare Funktion in einem metrischen Raum

Es sei $\langle Z, d \rangle$ ein metrischer Raum und $\langle \mathbb{R}, /.../ \rangle$ der euklidische eindimensionale Raum mit der gewöhnlichen Metrik $/.../$ ("absolutem Wert der Differenz").
 f sei eine Funktion mit $D_I(f) = Z$, $D_{II}(f) \subseteq \mathbb{R}$, und es sei ein beliebiger $z_0 \in Z$.

f ist eine stetige Funktion im Argument z_0 gdw_{df}:

$$\bigwedge \varepsilon > 0 \bigvee \delta > 0 \bigwedge z \in Z (d(z, z_0) < \delta \rightarrow |f(z) - f(z_0)| < \varepsilon)$$

Wir sagen, daß f stetig in Z ist gdw_{df}: für alle

$z \in Z$ f stetig in z ist.

Wir sagen ferner, daß f in z_0 differenzierbar ist gdw_{df}:

$$\forall r \bigwedge \varepsilon > 0 \bigvee \delta > 0 \bigwedge z \in Z (z \neq z_0 \wedge d(z, z_0) < \delta \rightarrow | \frac{f(z) - f(z_0)}{d(z, z_0)} - r | < \varepsilon)$$

Der reelle Wert r wird als Ableitung von f in z_0 bezeichnet. Wir sagen, daß f in Z differenzierbar ist gdw_{df}: f in allen $z \in Z$ differenzierbar ist.

Die Funktion f' , deren Definitionsbereich $D_I(f) = Z$ und deren Wertebereich die Menge der Ableitungen von f für alle $z \in Z$ ist, nennen wir die Derivierte oder einfach die Ableitung von f .

Die ursprüngliche Funktion f ist stetig differenzierbar gdw_{df}: die Ableitung von f , nämlich f' , in Z stetig ist.

Für die Ableitung von f in z_0 schreiben wir $Df(z_0)$.

Es seien n reelle Funktionen auf Z definiert: $f_1, \dots, f_n$.

Und es sei h eine reelle Funktion, deren Argumente die Werte von $f_1, \dots, f_n$ sind: Für jeden $z_0 \in Z$ ist

$\langle f_1(z_0), \dots, f_n(z_0) \rangle$ ein Argumenten-Tupel von h . Die partielle Ableitung von h nach ihrem i -ten Argument (d.h. die Ableitung von h in z_0 , wenn alle f_j außer f_i konstant gehalten werden) schreiben wir $D_{f_i} h(z_0)$; dies ist ein

abgekürzter Ausdruck für die korrektere Bezeichnung

$$D_{f_i(z_0)} h(f_1(z_0), \dots, f_n(z_0)).$$

Als totale Ableitung von h in $z_0 \in \underline{Z}$ bezeichnet man die Summation

$$Dh(z_0) = \sum_{i=1}^n D_{f_i} h(z_0) \cdot Df_i(z_0).$$

g sei eine auf $\underline{Z}$ definierte reelle Funktion, so daß für alle $z \in \underline{Z}$ gilt: $g(z) = h(f_1(z), \dots, f_n(z))$; dann gilt auch

$$Dg(z) = \sum_{i=1}^n D_{f_i} h(z_0) \cdot Df_i(z_0)$$

Zur Beschreibung der Zustandsmengen in der Thermodynamik ist es zweckmäßig, folgenden einfachen Begriff einzuführen:

D 3: Kontinuierliche Folge (KF)

$KF(Z)$ gdw_{df}: Es gibt $\underline{T}$, φ , so daß gilt:

(1) $Mg(Z) \wedge Z \neq \emptyset$

(2) $\underline{T}$ ist ein Intervall von reellen Zahlen

(3) $Bi(\varphi) \wedge D_I(\varphi) = Z \wedge D_{II}(\varphi) = T$

Korollar 1: Wenn $KF(Z)$, so ist $\langle \underline{Z}, \underline{d} \rangle$ ein metrischer Raum, wobei $\underline{d}$ folgendermaßen erklärt ist:

$$d(z, z') = |\varphi(z) - \varphi(z')|.$$

Es ist offenbar, daß $\underline{d}$ die Bedingungen D 1-(3), (4) erfüllt.

Korollar 2: Wenn $KF(\underline{Z})$, so ist $\underline{Z}$ eine geordnete Menge.

Wir definieren in $\underline{Z}$ folgende Relation $\underline{s} \subseteq \underline{Z} \times \underline{Z}$:

$$s(z, z') \longleftrightarrow_{df} \varphi(z) \leq \varphi(z') .$$

Es ist klar, daß $\underline{s}$ eine der numerischen Relation $\leq$ isomorphe Ordnungsrelation ist.

Wenn $KF(\underline{Z})$, so können wir nach Korollar 1 stetige und differenzierbare Funktionen in $\underline{Z}$ definieren. Gemäß Korollar 2 können wir auch sagen, daß ein Element von $\underline{Z}$ auf ein anderes Element "folgt", bzw., daß es "später" in $\underline{Z}$ vor-
kommt.

DIE LOGISCHE STRUKTUR DER
THEORIE DER
EINFACHEN THERMODYNAMIK DES GLEICHGEWICHTS

Der Strukturrahmen

Im Strukturrahmen der Theorie sind die Menge der potentiellen Modelle, die der partiellen potentiellen Modelle und die der Modelle des Grundprädikats der Theorie sowie die sog. Restriktionsfunktion, die den potentiellen Modellen (dem "theoretischen Überbau") die entsprechenden partiellen potentiellen Modelle (die "empirische Überprüfungsbasis") zuordnet.

Wir fangen mit der Darstellung der partiellen potentiellen Modelle (mit der nicht-theoretischen Stufe) an.

(Bei der Darstellung der folgenden Strukturen führen wir jedesmal zuerst die jeweiligen formalen Definitionen ein, und gleich danach geben wir die inhaltlichen Erläuterungen dazu.)

M_{pp}: Einfache Systeme

D 4: $ES(x) \text{ gdw}_{df} \text{ Es gibt } Z, V, I, N, P, \text{ so daß gilt}$

$$(1) \quad x = \langle Z, V, I, N, P \rangle$$

$$(2) \quad KF(Z)$$

$$(3) \quad Fkt(V) \wedge D_I(V) = Z \wedge D_{II}(V) \subseteq \mathbb{R}^+, \text{ und } V \text{ ist} \\ \text{in } \underline{Z} \text{ (mindestens) zweimal stetig differenzierbar.}$$

$$(4) \quad I \subset \mathbb{N} \wedge k(I) < \aleph_0$$

(5) $\text{Fkt}(\underline{N}) \wedge D_I(\underline{N}) = I \times \mathbb{Z} \wedge D_{II}(\underline{N}) \subseteq \mathbb{R}^+$, und $\underline{N}$ ist in $\underline{Z}$ (mindestens) zweimal stetig differenzierbar.

(6) $\text{Fkt}(\underline{P}) \wedge D_I(\underline{P}) \subseteq \mathbb{Z} \wedge D_{II}(\underline{P}) \subseteq \mathbb{R}^+$, und $\underline{P}$ ist in $\underline{Z}$ (mindestens) zweimal stetig differenzierbar.

$$M_{pp}^{\text{Th}} = \hat{\text{ES}}$$

(d.h. M_{pp} ist im Falle der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts die Menge $\hat{\text{ES}}$ — die Extension des Prädikats "ES").

Erläuterungen:

Die partiellen potentiellen Modelle der Theorie nennen wir "einfache Systeme". Es sind 5-Tupeln bestehend aus einer kontinuierlichen Zustandsfolge (manchmal als "System" bezeichnet), einer endlichen Menge natürlicher Zahlen und drei reellen Funktionen: Volumen, Mol-Zahlen, Druck.

Die numerische Menge $\underline{I}$ deutet die Anzahl der verschiedenen chemischen Substanzen an, die das System $\underline{Z}$ ausmachen. In den gewöhnlichen Darstellungen wird für jede verschiedene Substanz eine eigene Mol-Zahlen-Funktion eingeführt, so daß, wenn $\underline{Z}$ aus $\underline{n}$ verschiedenen Substanzen besteht, $\underline{N}_1, \dots, \underline{N}_n$ die verschiedenen Mol-Zahlen-Funktionen des Systems darstellen. Es scheint zweckmäßiger, eine einzige $\underline{N}$ -Funktion einzuführen, die als zweistellig zu betrachten ist: Für jeden Zustand und für jede Substanz gibt $\underline{N}$ die Mol-Zahl der entsprechenden Substanz in diesem Zustand an. Strenggenommen sollte $\underline{N}$ keine reelle, sondern nur eine rationale Funktion sein. Denn die Mol-Zahlen werden chemisch definiert als die Anzahl der Moleküle einer

Substanz im System geteilt durch Avogadros Zahl ($6,024 \cdot 10^{23}$); dieser Wert kann nie ein irrationaler Wert sein. Trotzdem werden die Mol-Zahlen in den systematischen Darstellungen der Thermodynamik als stetige und sogar differenzierbare Funktionen betrachtet. Freilich handelt es sich dabei um eine sehr starke "Idealisierung"; trotzdem ist sie notwendig, wenn wir alle Anwendungen der Thermodynamik mit den Methoden der gewöhnlichen mathematischen Analysis beschreiben wollen.

Wir fordern, daß $\underline{Z}$ eine "kontinuierliche Folge" im Sinne von D 3 ist, d.i. eine Zustandsmenge, die mit einem Intervall von reellen Zahlen bzgl. der Metrik und der Ordnung isomorph ist. Damit ist nach Korollar 1 gewährleistet, daß $\underline{Z}$ ein metrischer Raum ist. Diese Forderung ist notwendig, wenn wir differenzierbare Funktionen wie $\underline{V}$, $\underline{N}$, usw. auf $\underline{Z}$ definieren wollen (vgl. D 1, D 2). Diese Funktionen haben ja Zustände als Argumente (es sind "Zustandsfunktionen"), die Zustandsmenge muß also ein Kontinuum bilden. Nach Korollar 2 ist $\underline{Z}$ außerdem geordnet. Dies wäre zwar nicht für die Differenzierbarkeit der Zustandsfunktionen erforderlich, wohl aber für die Festlegung einer "Richtung" in der Zustandsmenge, die ja als "gerichteter Prozeß" interpretiert werden soll. Dies wird für einige Constraints der Theorie eine wichtige Rolle spielen. Beide Forderungen — Metrisierbarkeit und Anordnung von $\underline{Z}$ — sind in allen Darstellungen der Thermodynamik stillschweigend vorausgesetzt.

Die Bijektion φ von $\underline{Z}$ auf ein Intervall von reellen Zahlen könnte man als eine Zuordnung von Zeitpunkten an die Zustände deuten, so daß das Intervall als Zeitintervall verstanden werden kann. Diese "zeitliche" Interpretation der Reihenfolge der Zustände ist zwar anschaulich nahelegend; sie ist aber für eine allgemeine, formale Behand-

lung der Thermodynamik weder notwendig noch zweckmäßig. Hier wird kein Zeit-Parameter eingeführt. Die Menge $\underline{Z}$ braucht man nicht als zeitlich angeordnet anzunehmen — in manchen Fällen wäre dies sogar irreführend (vgl. die Bemerkungen zu dieser Frage in FALK & JUNG, [1959], S. 143, oder auch in CALLEN, [1960], S. 60).

Die thermodynamisch-theoretische Ergänzung der partiellen potentiellen Modelle zu den potentiellen Modellen besteht in der Hinzufügung des Gleichgewichtsbegriffs und der Energie- und Entropie-Funktion. Der Grund für die Annahme dieser Begriffe als thermodynamisch-theoretisch haben wir schon früher erläutert. Für die Menge der Gleichgewichtszustände wird zunächst nichts weiter angenommen, als daß sie eine (nicht-leere) Teilmenge der Zustände ist; ihre spezifischen Eigenschaften werden erst durch die Gesetze der Theorie festgelegt.

M_p: Einfache Thermodynamik

D 5: $ET(x)$ gdw_{df}: Es gibt Z, V, I, N, P, G, U, S , so daß gilt

$$(1) \quad x = \langle Z, V, I, N, P, G, U, S \rangle$$

$$(2) \quad ES(\langle Z, V, I, N, P \rangle)$$

$$(3) \quad \emptyset \neq G \subseteq Z$$

$$(4) \quad Fkt(U) \wedge D_I(U) = Z \wedge D_{II}(U) \subseteq \mathbb{R}, \text{ und } \underline{U} \text{ ist in } \underline{Z} \text{ einmal stetig differenzierbar und (mindestens) zweimal stückweise differenzierbar.}$$

$$(5) \quad Fkt(S) \wedge D_I(S) = Z \wedge D_{II}(S) \subseteq \mathbb{R}, \text{ und } \underline{S} \text{ ist in } \underline{Z} \text{ einmal stetig differenzierbar und (mindestens) zweimal stückweise differenzierbar.}$$

$$M_p^{Th} = \hat{ET}$$

Die Restriktionsfunktion r^{Th} definieren wir als eine Funktion mit den Bedingungen

$$D_I(r^{Th}) = \hat{ET}, \quad D_{II}(r^{Th}) = \hat{ES}, \quad \text{und für alle } x \in \hat{ET},$$

$$r^{Th}(x) = \langle \pi_{1x}, \pi_{2x}, \pi_{3x}, \pi_{4x}, \pi_{5x} \rangle.$$

Nun führen wir das Grundprädikat der Theorie ein.

M: Einfache Thermodynamik des Gleichgewichts

D $\in$: $ETG(x)$ gdw_{df} : Es gibt $Z, V, I, N, P, G, U, S, f^S$, so daß gilt

$$(1) \quad x = \langle Z, V, I, N, P, G, U, S \rangle$$

$$(2) \quad ET(x) \wedge \bigwedge z, z' (z \in Z \wedge z' \in Z \wedge V(z) = V(z') \wedge \bigwedge i (N(i, z) = N(i, z')) \wedge U(z) = U(z') \wedge S(z) = S(z') \rightarrow z = z')$$

$$(3) \quad \text{Ext}(f^S) \wedge D_I(f^S) \subseteq \mathbb{R}^{k(I)+2} \wedge D_{II}(f^S) \subseteq \mathbb{R} \wedge \bigwedge r_1, r_2, \dots, r_{k(I)+2} (\langle r_1, r_2, \dots, r_{k(I)+2} \rangle \in D_I(f^S) \rightarrow r_1 \in D_{II}(U) \wedge r_2 \in D_{II}(V) \wedge \bigwedge_{i=3}^{k(I)+2} (r_i \in D_{II}(N)),$$

und f^S ist in jeder Argumentstelle einmal stetig differenzierbar und (mindestens) zweimal stückweise differenzierbar, und f^S ist streng monoton bzgl. jeder einzelnen Argumentstelle und schwach monoton bzgl. der Werte von $\underline{S}$.

$$(4) \quad \bigwedge z (z \in G \leftrightarrow S(z) = f^S(U(z), V(z), N(i_1, z), \dots, N(i_{k(I)}, z)))$$

$$(5) \quad \bigwedge z (z \in G \leftrightarrow P(z) \cdot D_U f^S(z) = D_V f^S(z))$$

$$M^{Th} = \hat{ETG}$$

Der Strukturrahmen der Theorie ist also

$$SR^{Th} = \langle \hat{ET}, \hat{ES}, r^{Th}, \hat{ETG} \rangle$$

Erläuterungen

Das zweite Konjunktionsglied in Bedingung D 6-(2) beinhaltet, daß in den Modellen der Theorie nur diejenigen Zustandsmengen vorkommen sollen, deren Elemente durch Volumen, Mol-Zahlen, Energie und Entropie vollständig beschrieben sind. Anders gesagt, die Zustände sollen durch die Werte der genannten Funktionen physikalisch "identifiziert" werden. Diese einschränkende Bedingung könnte formal als ein gesondertes Axiom in der mengentheoretischen Definition des Grundprädikats formuliert werden, sozusagen als zusätzliches Gesetz. Inhaltlich wäre aber nicht sehr adäquat, eine solche für den Physiker "selbstverständliche" Einschränkung der potentiellen Modelle als Fundamentalgesetz der Theorie anzuerkennen. Ihre Rolle ist viel bescheidener. Sie besteht eigentlich nur in einer einschränkenden Bestimmung des Zustandsbegriffs für die gegenwärtige Theorie.

Bedingung D 6-(3) legt die mathematischen Eigenschaften der Funktionenfunktion $\underline{f}^S$ fest, welche eine wesentliche Rolle in den nächsten Bestimmungen spielt.

D 6-(4) und D 6-(5) stellen die zwei Fundamentalgesetze der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts dar. Wie man sieht, sind beide nur für Gleichgewichtszustände aufgestellt. D 6-(4) zusammen mit den in D 6-(3) angegebenen Eigenschaften der Funktion $\underline{f}^S$ ist eine präzierte Form der sog. "fundamentalen Gleichung" der einfachen Thermodynamik, wie sie etwa in CALLEN, [1960], S. 31, dargestellt ist (vgl. auch Hypothese II,2 in EHRENFEST-AFANASSJEW, [1956], oder Postulat P b 1 in TISZA, [1966], oder § 8.2 in GILES, [1964], S. 74).

Meistens wird nur D 6-(4), nicht aber D 6-(5) als Fundamentalgesetz postuliert; die Beziehung in D 6-(5) wird vielmehr als "Definition" des Drucks angeführt. In einer logischen Rekonstruktion der Theorie muß man aber eine solche Definition des Druck-Begriffs als unangemessen betrachten. Der wesentliche, inhaltliche Grund dafür ist schon auf S. 54-56 erläutert worden: Der Druck ist eine mechanische Funktion. Die gemessenen Werte des Drucks sind im Prinzip von Energie und Volumen unabhängig. Es ist empirisch vorstellbar, daß ein System, für welches der Druck mechanisch gemessen worden ist, die Beziehung D 6-(5) nicht erfüllt. Diese Beziehung ist also im Prinzip empirisch falsifizierbar. Und wir wollen sie als Fundamentalgesetz annehmen, denn ein System, das diese Beziehung nicht erfüllen würde, könnte sicherlich nicht zum Anwendungsbereich der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts gerechnet werden.

Intuitiv gesehen ist freilich die Beziehung D 6-(4) "viel fundamentaler" als D 6-(5). Wenn wir unter dem Fundamentalgesetz einer Theorie eine Aussage verstehen, die alle Parameter der Theorie in Beziehung setzt und alle "wesentlichen" Informationen über die Gegenstände der Theorie umfaßt, dann ist D 6-(4) und nicht D 6-(5) das Fundamentalgesetz der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts. Die zusammenfassende Rolle, die D 6-(4) bei der Darstellung des Inhalts der Theorie spielt, wird von TISZA folgendermaßen beschrieben:

"the fundamental equation truly deserves this name. Its most remarkable property is that it contains a complete statement of the thermodynamic information concerning all equilibrium states of the system in question. We express this important fact by saying that the fundamental equation with its ingredients, the energy and the entropy, provide a parametrization of all equilibrium states" (TISZA, [1966], S. 40).

Dagegen hat D 6-(5) sicherlich einen bescheideneren Status. Präsystematisch gesehen ist D 6-(5) im eigentlichen Sinn kein selbständiges Gesetz der Thermodynamik, sondern vielmehr ein intertheoretisches Prinzip (TISZAs "corresponding principle" — vgl. S. 55), das eine "Brücke" zwischen Mechanik und Thermodynamik darstellt. Hätten wir einen formalen Begriffsapparat, der uns eine präzise Rekonstruktion intertheoretischer Prinzipien ermöglichte, so würden D 6-(4) und D 6-(5) sicherlich nicht unter derselben wissenschaftstheoretischen Kategorie fallen. Über einen solchen Apparat verfügen wir aber zur Zeit nicht. Innerhalb der gegenwärtigen Darstellung der Thermodynamik stehen wir vor den Alternativen, D 6-(5) entweder als Definition oder aber als Fundamentalgesetz der Theorie aufzufassen. Aus den schon erwähnten inhaltlichen Gründen ist das erstere nicht annehmbar; uns bleibt nur die zweite Alternative.

Auf jeden Fall zeigt die Diskussion dieses Punktes ("der Fall Druck", könnte man sagen), daß eine zugleich vollständige und befriedigende Rekonstruktion einer physikalischen Theorie ohne gleichzeitige Berücksichtigung anderer Theorien nicht möglich ist.

Das "eigentliche" Fundamentalgesetz, nämlich D 6-(4), besagt, daß die Entropie des Systems in irgendeinem "funktionellen Zusammenhang" mit Energie, Volumen und Mol-Zahlen steht oder, wie man auch sagt, daß die Entropie "eine Funktion von" Energie, Volumen und Mol-Zahlen ist. Exakt ausgedrückt ist die Entropie freilich keine Funktion von Energie, Volumen und Mol-Zahlen, sondern nur eine Funktion von Zuständen z. Wenn vom "funktionellen Zusammenhang" die Rede ist, dann ist damit ungefähr folgendes gemeint: Für ein gegebenes System z sind die Werte der Entropie von den Werten der Energie usw. abhängig; diese Abhängigkeit wird durch die

Funktion f^S ausgedrückt. Diese Funktion — deren Argumente nicht Zustände sind, sondern Tupeln von reellen Zahlen — nennen wir "Entropie-Determination": Wir könnten auch sagen, daß die Entropie durch die Werte der Energie, des Volumens und der Mol-Zahlen "gemäß f^S " determiniert ist. Die konkrete Form der Entropie-Determination kann für verschiedene Systeme verschieden sein; aber für ein vorgegebenes System muß sie immer dieselbe sein, und sie muß die Werte der Entropie der Gleichgewichtszustände eindeutig festlegen — wenn das System eine einfache Thermodynamik des Gleichgewichts darstellen soll. In D 6-(4) wird nicht ausgedrückt, welche spezifische Form f^S haben soll. Die Spezifizierung von f^S erfolgt, wie wir sehen werden, durch die Aufstellung von Spezial-Gesetzen. D 6-(4) ist nur ein allgemeines "Rahmengesetz".

Ähnlich wie das 2. NEWTONsche Prinzip in der klassischen Partikelmechanik, ist auch dieses thermodynamische Rahmengesetz eigentlich "unwiderlegbar". Wenn für ein bestimmtes System eine bestimmte Form von f^S keinen Erfolg zeitigt, dann betrachten wir keineswegs die Theorie als widerlegt, sondern unternehmen einen neuen Versuch mit einer anderen Form von Entropie-Determination.

Die Festlegung der Entropie durch f^S ist im Falle der Gleichgewichtszustände eindeutig. Für die Nicht-Gleichgewichtszustände wird zunächst kein Zusammenhang zwischen S und f^S gefordert. Dies bedeutet, daß die S -Werte, die man den Nicht-Gleichgewichtszuständen zuordnet, gewissermaßen willkürlich sind. (Es gibt allerdings Einschränkungen, die von den Constraints der Theorie herrühren, wie wir später sehen werden.) Wie MEIXNER in seinem Artikel von 1970 über die Grundlagen der Thermodynamik hervorgehoben hat, ist dies ein unvermeidlicher formaler Zug der klassischen Formulierung der Thermodynamik (den er allerdings zu überwinden versucht). Manche Autoren, die dieses Charakteristikum der

klassischen Entropie für sehr unbefriedigend halten, behaupten, daß die Entropie "eigentlich" nur für Gleichgewichtszustände definierbar sei. Wenn der Term "definierbar" im Sinn von "meßbar" oder "operationell bestimmbar" verstanden wird, dann ist dies für Einzelsysteme vollkommen richtig, nicht aber für zusammengesetzte Systeme. Denn ein zusammengesetztes System, dessen Teile zwar in einem Gleichgewichtszustand sind, jedoch verschiedene Werte mindestens einer intensiven Funktion (Druck, Temperatur, usw.) haben, befindet sich per definitionem in keinem Gleichgewichtszustand; und trotzdem kann man den Entropie-Wert des zusammengesetzten Systems ermitteln — nämlich als die Summe der Entropie-Werte der Teilsysteme.

Wenn die Forderung "nur für Gleichgewichtszustände definierbar" im mathematischen Sinn verstanden werden soll, dann ist sie nicht einmal für Einzelsysteme akzeptabel. Denn " $D_I(S) = G$ " würde entweder bedeuten, daß $\underline{S}$ keine kontinuierliche Funktion ist ($\underline{G}$ ist im allgemeinen kein Kontinuum), oder daß immer $\underline{Z} = \underline{G}$ gelten soll, was aus den vorher schon erwähnten Gründen sehr unzumutbar wäre.

In der gegenwärtigen Darstellung ist es zwar so, daß der Wert von $\underline{S}(\underline{z})$ für $\underline{z} \notin \underline{G}$ in vielen Fällen nicht ermittelt werden kann, auch wenn $\underline{S}$ rein formal auf ganz $\underline{Z}$ definiert ist. Dies dürfen wir jedoch, in Anbetracht der Schwierigkeiten, die der alternative Vorschlag mit sich bringt, in Kauf nehmen. Dieser Vorschlag wäre nur dann zwingend, wenn wir einer Art von eingeeengtem und überwundenem Operationalismus huldigen würden, der "definierbar" mit "meßbar" gleichsetzt.

Entropische und energetische Darstellung

Daß $\underline{f}^S$ stark monoton bzgl. ihrer sämtlichen Argumente und $\underline{S}$ in $\underline{G}$ durch $\underline{f}^S$ determiniert ist, hat zur Folge, daß es eine ebenfalls monotone Funktion $\underline{f}^U$ gibt, mit der Eigenschaft:

$$\bigwedge z(z \in G \longleftrightarrow U(z) = f^U(S(z), V(z), N(i_1, z), \dots, N(i_k(I), z)))$$

$\underline{f}^U$ stellt für jedes System die spezifische Form seiner Energie-Determination dar.

Wenn wir für die Beschreibung eines Modells der ETG die Funktion $\underline{f}^S$ verwenden, dann sagen wir, daß die "entropische Darstellung" gewählt worden ist. Benutzt man dagegen $\underline{f}^U$, so handelt es sich um die "energetische Darstellung". Für die Beschreibung der Gleichgewichtszustände sind beide Darstellungen äquivalent.

Aus dieser Äquivalenz folgt nach einem bekannten Satz aus der Analysis insbesondere die Gleichung:

$$\text{Kor. 3: } \bigwedge z(z \in G \longrightarrow D_S f^U(z) = \frac{1}{D_U f^S(z)})$$

Wenn man das Fundamentalgesetz D 6-(4) in der entropischen Darstellung differenziert, so erhält man die bekanntere Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \bigwedge z(z \in G \longleftrightarrow DS(z) = D_U f^S(z) \cdot DU(z) + D_V f^S(z) \cdot DV(z) + \\ + \sum_i D_{N_i} f^S(z) \cdot DN_i(z)) \end{aligned}$$

wobei $\underline{N}_i$ die einstellige Funktion ist, die aus $\underline{N}$ resultiert, wenn das erste Argument von $\underline{N}$ konstant gehalten wird.

In der energetischen Darstellung ist die differentielle Form des Fundamentalgesetzes:

$$\bigwedge z(z \in G \iff DU(z) = D_S f^U(z) \cdot DS(z) + D_V f^U(z) \cdot DV(z) + \\ + \sum_i D_{N_i} f^U(z) \cdot DN_i(z))$$

Abgeleitete Begriffe

Für jedes $\underline{x}$ mit $\underline{ET}(\underline{x})$ definieren wir folgende Funktionen, sozusagen als Hilfsbegriffe:

D 7: Temperatur $\text{Fkt}(T) \wedge D_I(T) = G \wedge D_{II}(T) \subseteq \mathbb{R} \wedge$

$$T(z) =_{\text{df}} \frac{1}{D_U f^S(z)} = D_S f^U(z) \quad (\text{nach Kor 3})$$

D 8: Chemisches Potential $\text{Fkt}(\mu) \wedge D_I(\mu) = I \times G \wedge$

$$D_{II}(\mu) \subseteq \mathbb{R} \wedge \mu(i, z) =_{\text{df}} -T(z) \cdot D_{N_i} f^S(z)$$

Extensive und intensive Größen

D 9: $\text{Ext}(X) \longleftrightarrow_{\text{df}} X = U \vee X = S \vee X = V \vee X = N$

D 10: $\text{Int}(Y) \longleftrightarrow_{\text{df}} \bigvee X (\text{Ext}(X) \wedge (Y = \pm D_X f^S \vee Y = \pm D_X f^U))$

Im folgenden wird der Buchstabe " $\underline{x}$ " bzw. " $\underline{y}$ " stets für extensive, bzw. intensive Größen stehen.

Jeder intensiven Größe ist nach D 10 eindeutig eine extensive zugeordnet. Um auszudrücken, daß X die der intensiven Funktion Y zugeordnete extensive Funktion ist, schreiben wir "X[Y]"; der Ausdruck in eckigen Klammern kann dabei als eine Indizierung der extensiven Funktion X betrachtet werden. Diese Bezeichnungsweise wird eine Vereinfachung der nächsten Formulierungen erlauben.

Es ist unmittelbar einsichtig, daß T nach D 7 eine intensive Größe ist. Es dürfte auch klar sein, daß P und μ entsprechend den Regeln des Differentialkalküls gleichfalls intensive Funktionen sind. Dies wollen wir für P im Detail zeigen; gleichzeitig werden wir dabei zum gewöhnlichen Ausdruck für P in der energetischen Darstellung gelangen.

$$\underline{\text{Zu 1:}} \quad \bigwedge z(z \in G \rightarrow P(z) = -D_V f^U(z))$$

Beweis:

$$(1) \quad P(z) = \frac{D_V f^S(z)}{D_U f^S(z)} \quad \text{nach } \underline{\text{D 6-(5)}}$$

$$DS(z) = D_U f^S(z) \cdot DU(z) + D_V f^S(z) \cdot DV(z) + \sum_i D_{N_i} f^S(z) \cdot DN_i(z)$$

Um $D_V f^U(z)$ in der energetischen Darstellung zu berechnen, muß man annehmen, daß

$$(2) \quad DS(z) = DN_i(z) = 0,$$

also in der entropischen Darstellung

$$0 = D_U f^S(z) \cdot DU(z) + D_V f^S(z) \cdot DV(z) \quad , \text{ oder}$$

$$(3) \quad 0 = D_U f^S(z) \cdot \frac{DU(z)}{DV(z)} + D_V f^S(z)$$

In der energetischen Darstellung wäre D 6-(4)

$$DU(z) = D_S f^U(z) \cdot DS(z) + D_V f^U(z) \cdot DV(z) + \sum_i D_{N_i} f^U(z) \cdot DN_i(z)$$

Nach (2) ist dies aber äquivalent mit

$$DU(z) = D_V f^U(z) \cdot DV(z) .$$

Also mit $\frac{DU(z)}{DV(z)} = D_V f^U(z) .$

Wir setzen dies in (3) ein:

$$0 = D_U f^S(z) \cdot D_V f^U(z) + D_V f^S(z) , \text{ oder}$$

$$(4) \quad D_V f^U(z) = - \frac{D_V f^S(z)}{D_U f^S(z)}$$

Wenn wir (4) mit (1) vergleichen, erhalten wir den bekannten Ausdruck für den Druck:

$$P(z) = - D_V f^U(z) .$$

Daraus folgt Int(P) nach D 10.

Analog könnten wir zeigen, daß $\mu(i, z) = D_{N_i} f^U(z)$, also Int(μ) gilt.

Durch Einsetzung von P, T und μ in die energetische Darstellung des Fundamentalgesetzes D 6-(4) erhält man die bekannte Form desselben:

$$\wedge_{z(z \in G \longleftrightarrow DU(z) = T(z) \cdot DS(z) - P(z) \cdot DV(z) + \sum_i \mu(i, z) \cdot DN_i(z))$$

Die allgemeinen Constraints oder Nebenbedingungen

Wir übernehmen aus dem Theorienkonzept von SNEED den Gedanken, daß jede relevante physikalische Theorie sich nicht auf die Aufstellung eines Grundprädikats für die einzelnen Modelle der Theorie beschränkt, sondern darüber hinaus gewisse Querverbindungen zwischen den verschiedenen Modellen postuliert. Das sind die Constraints.

Wir gehen hier davon aus, daß die Constraints, die die thermodynamische Theorie mitbestimmen, sich nur auf den theoretischen Teil der Modelle beziehen. Nicht-theoretische Constraints sind nicht für die Thermodynamik spezifisch, sondern für die ihr zugrundeliegenden Theorien. Diese Behauptung hat den Status einer wissenschaftstheoretischen Annahme.

Demgemäß werden wir die Constraints nur für die Begriffe: Gleichgewicht, Energie, Entropie, aufstellen. Es wird sich herausstellen, daß die Constraints der Thermodynamik eine sehr wesentliche Rolle in ihrer Anwendung spielen; sie sind wichtiger, zahlreicher und komplexer als die Constraints der klassischen Partikelmechanik. Unter anderem werden sich der sog. "erste" und "zweite Hauptsatz" der Thermodynamik als Constraints erweisen.

Die Vermutung, daß die Constraints in der Thermodynamik sehr wichtig sind, wird schon durch die Tatsache nahegelegt, daß in den systematischeren Darstellungen die Unterscheidung zwischen "einzelnen Systemen" und "zusammengesetzten Systemen" (und zwischen ihren entsprechenden Gesetzmäßigkeiten) als sehr wesentlich hervorgehoben wird, und daß der Begriff einer Kombinationsoperation (die in der Mechanik auch auftritt) eine große Rolle in vielen Aussagen der Theorie spielt. Dies wird von CALLEN explizit anerkannt:

"Given two or more simple systems, they may be considered as constituting a single composite system The basic problem of thermodynamics is the determination of the equilibrium state that eventually results after the removal of internal constraints in a closed composite system" (CALLEN, [1960], S. 23-24).

Und zur Unterscheidung zwischen den Gesetzmäßigkeiten der einzelnen und der zusammengesetzten Systeme meint TISZA:

"We have to accept the distinction between two kinds of processes: those occurring in an isolated system under constant external conditions from those that involve the manipulation of constraints, e.g., the removal of the partition in a composite system. We propose to call the latter ... thermodynamic operations" (TISZA, [1966], S. 41).

Für die Formulierung der wichtigsten Constraints ist es also nötig, eine Kombinationsoperation $\otimes$ zwischen Zuständen als Grundbegriff einzuführen. Die Festlegung der formalen Eigenschaften dieser Operation gehört eigentlich nicht zur mathematischen Struktur der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts, sondern zur allgemeineren Stufe des OBGs für diese Theorie, wie wir in Kap. I, S. 14 ff. schon gesehen haben. Hier wird implizit angenommen, daß $\otimes$ die in D 1 von Kap. I (S. 19) angeführten Eigenschaften besitzt, nämlich die Nicht-Idempotenz, die Kommutativität und die Assoziativität. Was die inhaltliche Deutung von $\otimes$ betrifft, sei auch auf die Diskussion in Kap. I verwiesen.

Als abgeleiteten Begriff definieren wir die Zusammensetzung von Systemen $\underline{Z}_1 \otimes \underline{Z}_2$ auf genau dieselbe Art und Weise wie in Kap. I. (Wir übernehmen einfach die dortige Definition D 3, S. 23.)

Im folgenden werden wir die Funktionen der (potentiellen) Modelle der Theorie mit Indizes versehen, die andeuten

sollen, auf welchem System die jeweilige Funktion definiert ist. So bedeutet etwa $\underline{S}_Z$ die Entropie-Funktion des Systems Z , usw. Dasselbe gilt für die Teilmengen $\underline{G}_Z, \underline{I}_Z$.

Die folgenden definierten Hilfsbegriffe erlauben eine wesentliche Vereinfachung in der Formulierung der Constraints.

D 12: Gleichartigkeit

$$X_Z \approx X_{Z'} \iff_{\text{df}} \text{Ext}(X_Z) \wedge \text{Ext}(X_{Z'}) \wedge \bigvee_{i, x_1, x_2} (i \leq 8 \wedge \text{ET}(x_1) \wedge \text{ET}(x_2) \wedge X_Z = \pi_i x_1 \wedge X_{Z'} = \pi_i x_2)$$

$$Y_Z \approx Y_{Z'} \iff_{\text{df}} \text{Int}(Y_Z) \wedge \text{Int}(Y_{Z'}) \wedge X_Z[Y_Z] \approx X_{Z'}[Y_{Z'}]$$

$\approx$ ist offenbar eine Äquivalenzrelation.

Es sei $\mathcal{F}$ bzw. $\mathcal{H}$ die Klasse aller extensiven bzw. intensiven Funktionen. $\mathcal{F}/\approx$ bzw. $\mathcal{H}/\approx$ ist eine Quotientenklasse. Jedes Element dieser Quotientenklasse ist eine sog. "abstrakte Funktion"; wir bezeichnen es mit $\underline{X}$ bzw. $\underline{Y}$ ohne systembezogene Indizes. In den Fällen, wo kein Mißverständnis möglich ist, werden wir die abstrakten Funktionen $\underline{X}$ bzw. $\underline{Y}$ statt der konkreten $\underline{X}_{Z_i}$ bzw. $\underline{Y}_{Z_i}$ schreiben.

Einen besonders wichtigen Fall eines zusammengesetzten Systems bildet jenes, das aus zwei (oder mehreren) Einzelsystemen besteht, die untereinander (teilweise) in einem echt thermodynamischen Gleichgewicht stehen, wenn sie nicht voneinander isoliert sind. Solche zusammengesetzte Systeme haben wir im TTR (Kap. II, S. 44-45) als "reduzierte Systeme" bezeichnet. Dort wurde dieser Begriff durch die "abstrakte"

Gleichgewichtsrelation $\sim$ definiert (D 1 in Kap. II, S. 45). Den verschiedenen Gleichgewichtsrelationen entsprechen im gegenwärtigen Kontext die verschiedenen intensiven Funktionen eines einfachen Systems; denn zwei einfache Systeme stehen in einem einfachen thermodynamischen Gleichgewicht, wenn sie denselben Wert der Temperatur (thermisches Gleichgewicht) und/oder des Druckes (mechanisches Gleichgewicht) und/oder eines chemischen Potentials (chemisches Gleichgewicht), d.h. also denselben Wert einer (oder mehrerer) ihrer intensiven Funktionen $\underline{Y}$ haben.

Die reduzierten Systeme dieser konkreten Theorie werden demgemäß folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \underline{D\ 13}: \quad [Z_1 \bar{\otimes} Z_2]_{\underline{Y}} =_{\text{df}} \{ & z / \vee z_1, z_2, Y_{Z_1}, Y_{Z_2} (z = z_1 \bar{\otimes} z_2 \wedge \\ & Y \in \mathcal{H}/\approx \wedge Y_{Z_1} \in Y \wedge Y_{Z_2} \in Y \wedge \\ & z_1 \in D_I(Y_{Z_1}) \wedge z_2 \in D_I(Y_{Z_1}) \wedge \\ & Y_{Z_1}(z_1) = Y_{Z_2}(z_2)) \} \end{aligned}$$

Um diese Relation zwischen zwei Systemen vom vollständigen Gleichgewicht zwischen beiden Systemen — das ja nur in dem Fall erreicht wird, wenn das Gesamtsystem bzgl. sämtlicher intensiven Funktionen reduziert ist — zu unterscheiden, sprechen wir hier von einem " $\underline{Y}$ -Gleichgewicht", denn es handelt sich dabei um ein partielles Gleichgewicht.

D 14: Auf $[Z_1 \bar{\otimes} Z_2]_{\underline{Y}}$ definieren wir eine aus $\underline{Y}$ abgeleitete Funktion $\underline{Y}_{Z_1 \bar{\otimes} Z_2}^*$ mit der Bedingung:

$$\underline{Y}_{Z_1 \bar{\otimes} Z_2}^*(z_1 \bar{\otimes} z_2) =_{\text{df}} Y_{Z_1}(z_1) = Y_{Z_2}(z_2) .$$

Das heißt also:

$$\begin{aligned} \text{Fkt}(Y_{Z_1}^* \otimes_{Z_2}) \wedge D_I(Y_{Z_1}^* \otimes_{Z_2}) &= [Z_1 \otimes_{Z_2}]_Y \wedge \\ D_{II}(Y_{Z_1}^* \otimes_{Z_2}) &= D_{II}(Y_{Z_1}) \cap D_{II}(Y_{Z_2}) \end{aligned}$$

Die Constraints

$$\text{C 1: } \bigwedge_{z, z'} (z \in G_Z \wedge z \in Z' \rightarrow z \in G_{Z'})$$

Dies ist eine Art "Identitäts-Bedingung" für den "abstrakten" Gleichgewichtsbegriff: Wenn ein Zustand ein Gleichgewichtszustand ist, so behält er diese Eigenschaft unabhängig von dem System, in dem er auftritt.

$$\text{C 2: } \bigwedge_{z, z'} (z \in G_Z \otimes_{Z'} \iff \bigwedge_Y (z \in [Z \otimes_{Z'}]_Y))$$

Diese Nebenbedingung verknüpft den Gleichgewichtsbegriff mit der "Reduzierung" von Systemen: Ein zusammengesetztes System ist im (vollständigen) Gleichgewicht dann und nur dann, wenn es bzgl. aller seiner intensiven Parameter reduziert worden ist. Dies kann man als eine Art "Bedeutungspostulat" für den Gleichgewichtsbegriff verstehen.

Aus C 2 folgt bereits nach D 13 eine intuitiv erforderliche Eigenschaft des zusammengesetzten Gleichgewichts:

$$\text{Kor 4: } \bigwedge_{z, z'} (z \otimes_{Z'} z' \in G_Z \otimes_{Z'} \rightarrow z \in G_Z \wedge z' \in G_{Z'})$$

Das Umgekehrte braucht natürlich nicht der Fall zu sein, denn Gleichgewicht in den einzelnen Teilsystemen bedeutet noch nicht Gleichgewicht im ganzen, wenn die Teilsysteme

voneinander teilweise isoliert sind. Dieser Sachverhalt kann sogar dann auftreten, wenn die Teil-Isolationen nicht scharf durchgeführt worden sind. Ein gutes Beispiel dafür liefert FONG:

"Actually, a general nonequilibrium system such as the atmosphere of the Earth may be subdivided into a number of interacting systems; each may be considered to be in equilibrium by itself. Thus we may speak of the temperature and pressure of a particular city in spite of the fact that temperature and pressure are not in equilibrium in the whole atmosphere" (FONG, [1963], S. 18-19).

$$\underline{C\ 3}: \bigwedge_{z,z',Z,Z'} Y(z \otimes z' \in G_Z \bar{\otimes} Z') \longrightarrow Y_Z \bar{\otimes} Z'(z \otimes z') = Y_Z^* \bar{\otimes} Z'(z \otimes z')$$

Das heißt, die Werte der intensiven Funktion, die auf dem ganzen zusammengesetzten System definiert ist, müssen mit den Werten der entsprechenden Funktionen der Teilsysteme bei der Reduzierung übereinstimmen. (Man beachte, daß $\underline{Y}_Z \bar{\otimes} Z'$ und $\underline{Y}_Z^* \bar{\otimes} Z'$ formal gesehen keine identischen Funktionen sind, da der Definitionsbereich von $\underline{Y}_Z \bar{\otimes} Z'$ nur ein Teilbereich des Definitionsbereichs von $\underline{Y}_Z^* \bar{\otimes} Z'$ ist: Alle Argumente von $\underline{Y}_Z \bar{\otimes} Z'$ müssen Gleichgewichtszustände des zusammengesetzten Systems sein; $\underline{Y}_Z^* \bar{\otimes} Z'$ hat dagegen als Argumente auch Zustände, die an sich keine zusammengesetzten Gleichgewichtszustände sind, obwohl ihre Teil-Zustände Gleichgewichtszustände sind.)

$$\underline{C\ 4}: \bigwedge_{z,Z,Z'} Y(z \in Z \bar{\otimes} Z' \wedge z \notin [Z \bar{\otimes} Z']_Y \wedge (DS(z) = 0 \vee DU(z) = 0) \longrightarrow \bigvee_{z_e} (s(z, z_e) \wedge z_e \in [Z \bar{\otimes} Z']_Y),$$

wobei $\underline{s}$ die in $\underline{Z} \bar{\otimes} Z'$ (als "kontinuierliche Folge" betrachtet) induzierte Ordnungsrelation ist.

Die Antecedensbedingung " $DS(z) = 0 \vee DU(z) = 0$ " stellt zwei alternative "Isolations-Bedingungen" des zusammengesetzten Systems dar: entweder die entropische oder die energetische Isolation. C 4 besagt dann, daß ein zusammengesetztes System, das unter einer dieser beiden Isolations-Bedingungen gehalten wird, und das sich zunächst nicht in Gleichgewicht bzgl. einer intensiven Funktion Y befindet (= das also noch nicht Y-reduziert worden ist), einen "späteren" Zustand besitzt, in welchem das Y-Gleichgewicht hergestellt ist; oder anders gesagt: Wenn zwei Teile eines zusammengesetzten Systems verschiedene Werte der intensiven Funktion Y haben, so "tendiert" das Gesamtsystem zu einem "Ausgleich" von Y in beiden Teilen.

Dieser Constraint legt die Richtung der thermodynamischen Prozesse fest. Er bedeutet auch, daß in der Theorie Systeme außer Betracht gelassen werden, die (künstlich) so konstruiert sind, daß sie zu keinem Ausgleich führen können. Tatsächlich interessiert sich die "gewöhnliche" Thermodynamik für solche Systeme nicht.

Dieser wichtige Constraint über die "Richtung" der Prozesse wird meistens in Zusammenhang mit dem "zweiten Hauptsatz" verwendet, aber nie explizit postuliert. Manche Autoren meinen, daß der zweite Hauptsatz in der GIBBSschen Formulierung schon eine Aussage über die Richtung der thermodynamischen Prozesse beinhaltet. Dies ist aber nicht richtig; denn das GIBBSsche Prinzip — wenn präzise formuliert — legt nur die Extremal-Eigenschaften der Entropie bzw. der Energie in Y-Gleichgewichten fest; es wird darin jedoch nicht behauptet, daß die Systeme zu solchen Y-Gleichgewichten "tendieren". Dies ist strenggenommen eine zusätzliche Annahme. Ihre Rolle bei der Gewinnung von wichtigen thermodynamischen Aussagen wird weiter unten durch Bei-

spiele beleuchtet.

$$\underline{C\ 5}: \bigwedge_{z, Z, Z'} (z \in Z \cap Z' \rightarrow U_Z(z) = U_{Z'}(z) \wedge S_Z(z) = S_{Z'}(z))$$

Dies ist zu erwartende Identitäts-Bedingung für Energie und Entropie.

$$\begin{aligned} \underline{C\ 6}: \bigwedge_{z, z', Z, Z'} (z \in Z \wedge z' \in Z' \rightarrow U_{Z \otimes Z'}(z \otimes z') = \\ = U_Z(z) + U_{Z'}(z') \wedge S_{Z \otimes Z'}(z \otimes z') = S_Z(z) + S_{Z'}(z')) \end{aligned}$$

Auch der Additivitäts-Constraint wird sowohl für Energie wie für Entropie postuliert. Die Additivität von Energie und Entropie wird in allen hier verwendeten Axiomatisierungen und Systematisierungen der Thermodynamik explizit gefordert.

$$\underline{C\ 7}: \bigwedge_{z, Z} (z \in Z \wedge DU_Z(z) \neq 0 \rightarrow \bigvee_{z', Z'} (z' \in Z' \wedge DU_{Z \otimes Z'}(z \otimes z') = 0))$$

Damit wird der Energie-Erhaltungssatz formuliert: Wenn ein System eine Veränderung der Energie erfährt, so gibt es ein anderes System, das genau diese Veränderung kompensiert. Man beachte, daß $\underline{z'}$, $\underline{Z'}$ selbst schon zusammengesetzt sein können.

Diese Forderung in einer ähnlichen Form — allerdings nicht nur für die Energie, sondern auch für $\underline{U}$ und $\underline{N}$, die hier jedoch nicht-theoretisch sind — findet man in TISZAs Postulat P a1 ("Conservation Postulate") (TISZA, [1966], S. 109).

Zur Formulierung des nächsten Constraints (des GIBBSschen Prinzips) ist es zweckmäßig, folgende Bezeichnungen einzuführen:

1. " $r_{\max}(f, z)$ " bzw. " $r_{\min}(f, z)$ " soll bedeuten, daß die Zustandsfunktion f ein relatives Maximum bzw. ein relatives Minimum im Zustand z hat. Als analytische Bedingung dafür kann man meistens annehmen, daß

$Df(z) = 0$, und $D^2f(z) < 0$ bzw. $D^2f(z) > 0$ gilt; manchmal wird man höhere Ableitungen in Betracht ziehen müssen.

2. Um auszudrücken, daß die Zustandsfunktion f in einer Umgebung des Zustands z konstant gehalten wird, schreiben wir: $\Delta f(z) = 0$. Man kann diesen Ausdruck analytisch so erklären:

$$\Delta f(z) = 0 \longleftrightarrow_{df} \forall \delta > 0 \bigwedge z'(d(z', z) < \delta \rightarrow f(z') = f(z))$$

wobei d die in z durch D 4-(2) und Kor 1 induzierte "Abstandsfunktion" ist. (Aus $\Delta f(z) = 0$ folgt natürlich auch $Df(z) = 0$.)

Die Formulierung des GIBBSschen Extremalprinzips (oder "zweiten Hauptsatzes" in der GIBBSschen Fassung), das wir als Constraint deuten, wird durch die eben eingeführten Bezeichnungen wesentlich erleichtert. Inhaltlich basiert die hier vorgegebene Formulierung auf den modernen Deutungen der ursprünglichen Aussage von GIBBS, die von CALLEN, [1960], S. 24, Postulat II, bzw. S. 88, von TISZA, [1966], S. 113, Postulat P b 1, insbesondere aber von FALK & JUNG, [1959], S. 150-154 vorgeschlagen worden sind. In unserer Rekonstruktion versuchen wir diese moderneren Deutungen formallogisch zu rekonstruieren.

Die GIBBSsche Aussage besteht aus zwei Teilen: Im ersten Teil wird die Maximal-Eigenschaft der Entropie eines zusammengesetzten Systems in $\underline{Y}$ -Gleichgewicht unter bestimmten Bedingungen behauptet; im zweiten Teil wird die Minimal-Eigenschaft der Energie unter entsprechenden Bedingungen behauptet.

$$\begin{aligned} \underline{C} \ 8: \quad & \bigwedge_{z, z', Z, Z', Y} \left[(\Delta_{U_Z \otimes Z'}(z \otimes z') = 0 \wedge \bigwedge_{X(X \neq X[Y] \wedge X \neq S \wedge X \neq U} \rightarrow \Delta_{X_Z}(z) = \Delta_{X_{Z'}}(z') = 0) \rightarrow \right. \\ & (z \otimes z' \in [Z \otimes Z']_Y \longleftrightarrow \text{rmax}(S_{Z \otimes Z'}, z \otimes z')) \wedge \\ & (\Delta_{S_{Z \otimes Z'}}(z \otimes z') = 0 \wedge \bigwedge_{X(X \neq X[Y] \wedge X \neq U \wedge X \neq S} \rightarrow \Delta_{X_Z}(z) = \Delta_{X_{Z'}}(z') = 0) \rightarrow \\ & \left. (z \otimes z' \in [Z \otimes Z']_Y \longleftrightarrow \text{rmin}(U_{Z \otimes Z'}, z \otimes z')) \right] \end{aligned}$$

Wird die Energie des zusammengesetzten Systems konstant gehalten — was man als "Isolations-Bedingung" interpretieren kann — und lassen wir nur eine extensive Funktion $\underline{X}_0$ in den Teilsystemen variieren, so befindet sich das zusammengesetzte System in dem $\underline{X}_0$ entsprechenden $\underline{Y}_0$ -Gleichgewicht genau dann, wenn die Gesamtentropie ein relatives (und bedingtes) Maximum erreicht hat. Entsprechendes gilt in der energetischen Darstellung, wenn die Gesamtenergie ihr Minimum erreicht hat. Oder in der alltagssprachlichen Formulierung von CALLEN:

"The equilibrium value of any unconstrained internal parameter is such as to maximize the entropy for the given value of the total internal energy. The equilibrium value of any unconstrained internal parameter is such as to minimize the energy for the given value of the total entropy" (CALLEN, [1960], S. 88).

Das Extremal-Prinzip von GIBBS ist nur dann sinnvoll, wenn man es für zusammengesetzte Systeme aufstellt. Sonst bleibt seine Anwendung im dunkel, wie es viele Diskussionen des Prinzips bezeugen. Die Rolle des Zusammensetzungs-begriffs bei der Deutung des GIBBSschen Prinzips hat TISZA ganz klar hervorgehoben:

"GIBBS stated the extremum principle in two versions: In an isolated system the entropy tends to a maximum at constant energy, or alternatively, the energy tends to a minimum at constant entropy. Although these statements undoubtedly express important truths, they lack precision to the point of being paradoxical. If an isolated system is not in equilibrium, we can associate no entropy with it, and if it is in equilibrium, its entropy can no longer increase. Many authors have grappled with this dilemma until a satisfactory solution was found in terms of the composite system. Consider a system of two or more spatially disjoint parts separated by adiabatic partitions. After reaching equilibrium each part has a definite entropy, the sum of which is associated with the composite system. The relaxation of an internal constraint will, in general, trigger a process, namely the distribution, say, of energy at constant volume, leading to a new equilibrium with higher entropy" (TISZA, [1966], S. 40-41).

Meistens wird das GIBBSsche Prinzip so gedeutet, als seien seine beiden Teilaussagen (die Maximal-Eigenschaft der Entropie und die Minimal-Eigenschaft der Energie) äquivalente Aussagen innerhalb der Theorie, so daß nur eine der beiden als Axiom nötig wäre. Wie FALK & JUNG jedoch mit Recht hervorheben (FALK & JUNG, [1959], S. 153), beruht diese angebliche Äquivalenz auf einigen weiteren Annahmen, die stillschweigend vorausgesetzt werden. Für einen strengen Beweis der Äquivalenz wäre unter anderem die Annahme der Positivität der Temperatur notwendig, die wir hier nicht als Axiom gefordert haben. In dieser Darstellung ist — wie wir noch zeigen werden — die Positivität der Tempera-

tur vielmehr eine beweisbare Folgerung aus dem GIBBSschen Prinzip. Aber nicht nur die Positivität der Temperatur müßte für einen Nachweis der angeblichen Äquivalenz angenommen werden, sondern darüber hinaus die Möglichkeit bestimmter "Kreis-Prozesse" (d.h. bestimmter Folgen von Zuständen unter bestimmten Bedingungen). Diese weiteren Annahmen in der Form von speziellen Axiomen aufzustellen, würde die formale Gestalt der Theorie gewaltig komplizieren.

Mit " C_i^{Th} " bezeichnen wir nun einen beliebigen Constraint der hier aufgestellten Reihe. Es sei $\mathcal{C} \in \mathcal{D}(\hat{ET})$. Wenn $\mathcal{C}$ den Constraint C_i^{Th} erfüllt, dann schreiben wir:

$$\bar{C}_i^{Th}(\mathcal{C}) ,$$

und allgemein
$$\bar{C}^{Th}(\mathcal{C}) \longleftrightarrow_{df} \bigwedge_{i=1}^8 \bar{C}_i^{Th}(\mathcal{C})$$

Der Strukturkern der Theorie der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts wird somit folgendermaßen dargestellt:

$$SK^{Th} = \langle \hat{ET}, \hat{ES}, r^{Th}, \hat{ETG}, \hat{C}^{Th} \rangle$$

Allgemeine Eigenschaften von SK^{Th}

Wir wollen jetzt zeigen, daß der so konstruierte Strukturkern der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts ausreicht, um einige wichtige Eigenschaften abzuleiten, die jedes Modell der Theorie notwendigerweise besitzen muß. Wir werden sehen, daß für die Ableitung dieser Eigenschaften sowohl das Fundamentalgesetz als auch die allgemeinen Constraints notwendig sind.

Eine wesentliche Eigenschaft, die jedes thermodynamische System besitzen muß, um als System dieser Theorie betrachtet zu werden, ist die Positivität (bzw. Nicht-Negativität) der Temperatur in allen seinen Gleichgewichtszuständen.⁽¹⁾

Th 2: $\bigwedge z(T(z) \geq 0)$

Beweis (Dieser Beweis basiert auf der in FALK & JUNG, [1959], kurz skizzierten Argumentation)

Es sei ein beliebiger Gleichgewichtszustand z_1 in einem Modell x_1 der Theorie. Wir können z_1 mit einem anderen beliebigen Gleichgewichtszustand z_2 eines Modells x_2 verknüpfen, der die Bedingung erfüllt:

$$(1) \quad T(z_1) \neq T(z_2) .$$

Als zusammengesetztes System bilden wir das System, das mit $z_1 \otimes z_2$ seinen Anfangszustand hat und unter den Bedingungen

$$(2) \quad \Delta U(z_1 \otimes z_2) = 0 \quad , \text{ und}$$

$$(3) \quad \bigwedge X(X \neq S \wedge X \neq U \rightarrow \Delta X(z_1) = \Delta X(z_2) = 0)$$

gehalten wird.

Da nach Annahme $z_1 \in G_{z_1}$, $z_2 \in G_{z_2}$, so gilt auch nach (3) und D 6-(4)

$$(4) \quad DS(z_1) = \frac{1}{T(z_1)} \cdot DU(z_1) \quad \wedge \quad DS(z_2) = \frac{1}{T(z_2)} \cdot DU(z_2)$$

Aus (1) und D 13 folgt

(1) In den letzten Jahren hat man die Möglichkeit negativer Temperaturen in ganz besonderen Systemen (Gesamtheiten von Kernspins) diskutiert. Auf jeden Fall können solche besonderen Fälle nicht als Modelle der ETG betrachtet werden. Die logische Struktur der Theorie wäre dann viel komplizierter (vgl. CALLEN, [1960], S. 26, ferner FALK & JUNG, [1959], S. 157-158).

$$(5) \quad z_1 \otimes z_2 \notin [z_1 \bar{\otimes} z_2]_{\frac{1}{T}}$$

$$(6) \quad \neg \text{rmax}(S, z_1 \otimes z_2) \quad \text{nach (2), (3), (5), C 8}$$

$$(7) \quad \bigvee_{z_e} (s(z_1 \otimes z_2, z_e) \wedge z_e \in [z_1 \bar{\otimes} z_2]_{\frac{1}{T}}) \quad \text{nach (2), (5), C 4}$$

wobei $\underline{s}$ die in $\underline{z}_1 \bar{\otimes} \underline{z}_2$ induzierte Ordnungsrelation ist.

$$(8) \quad \text{rmax}(S, z_e) \quad \text{nach C 8}$$

$$(9) \quad \Delta f^S(z_1 \otimes z_2) = 0 \quad \text{nach (2), (3), da } \underline{f}^S \text{ stark monoton bzgl. ihrer Argumente ist (D 6-(3))}$$

$$(10) \quad DS(z_1 \otimes z_2) \geq 0 \quad \text{da } \underline{S} \text{ nach D 6-(3) schwach monoton bzgl. } \underline{f}^S \text{ ist, } \underline{f}^S \text{ im ganzen Prozeß nach (9) konstant bleibt, und } \underline{S} \text{ nach (8) ein relatives Maximum im "späteren" Zustand } \underline{z}_e \text{ hat.}$$

$$(11) \quad DS(z_1 \otimes z_2) = \frac{1}{T(z_1)} \cdot DU(z_1) + \frac{1}{T(z_2)} \cdot DU(z_2) \quad \text{nach (4), C 6}$$

$$(12) \quad \frac{1}{T(z_1)} \cdot DU(z_1) + \frac{1}{T(z_2)} \cdot DU(z_2) \geq 0 \quad \text{nach (10), (11)}$$

$$(13) \quad DU(z_1) = -DU(z_2) \quad \text{nach (2), C 6}$$

$$(14) \quad \left(\frac{1}{T(z_2)} - \frac{1}{T(z_1)} \right) \cdot DU(z_2) \geq 0 \quad \text{nach (12), (13)}$$

$$(15) \quad -\frac{1}{T(z_1)} \cdot \frac{T(z_2) - T(z_1)}{T(z_2)} \cdot DU(z_2) \geq 0 \quad \text{durch arithmetische Umformulierung von (14)}$$

Nun betrachten wir als zusammengesetztes System dasjenige,

welches auch mit $z_1 \otimes z_2$ seinen Anfangszustand hat, aber unter den Bedingungen

$$(16) \quad \Delta S(z_1 \otimes z_2) = 0 \quad \text{und} \quad (3) \text{ gehalten wird.}$$

Nach zum ersten Fall analogen Argumentationsschritten und unter dauernder Anwendung der Identitäts-Bedingungen C 1 und C 5 können wir die analogen Schritte zusammenfassen in:

$$(17) \quad DU(z_1) = T(z_1) \cdot DS(z_1) \wedge DU(z_2) = T(z_2) \cdot DS(z_2)$$

$$(18) \quad z_1 \otimes z_2 \notin [z_1 \bar{\otimes} z_2]_T$$

$$(19) \quad \bigvee_{z'_e} (s'(z_1 \otimes z_2, z'_e) \wedge z'_e \in [z_1 \bar{\otimes} z_2]_T)$$

$$(20) \quad \text{rmin}(U, z'_e)$$

$$(21) \quad DU(z_1 \otimes z_2) \leq 0$$

$$(22) \quad DS(z_1) = - DS(z_2)$$

$$(23) \quad (T(z_2) - T(z_1)) \cdot DS(z_2) \leq 0$$

$$(24) \quad \frac{T(z_2) - T(z_1)}{T(z_2)} \cdot DU(z_2) \leq 0 \quad \text{nach (4)}$$

Das Produkt von $\frac{T(z_2) - T(z_1)}{T(z_2)}$ mit $DU(z_2)$ ist also negativ oder null. In (15) muß also auch $-\frac{1}{T(z_1)}$ negativ oder null sein, damit das ganze Produkt positiv oder null wird. Also ist

$$T(z_1) \geq 0.$$

Aus diesem Theorem folgt unmittelbar als Korollar das sog. Prinzip von KELVIN: Bei konstanten Werten der restlichen Parameter ist es unmöglich, einem Einzelsystem nur Energie, dagegen keine Entropie zu entziehen. Denn aus $DU(z_1) = T(z_1) \cdot DS(z_1)$ (nach D 6-(4)) und $T(z_1) \geq 0$ (nach Th 2) folgt, daß $DU(z_1) < 0$ nicht gelten kann, wenn $DS(z_1) \geq 0$ gilt.

Th 3 (Prinzip von CLAUSIUS)

$$\bigwedge_{z_1, z_2} (\Delta U(z_1 \otimes z_2) = 0 \wedge \bigwedge_{X(X \neq S \wedge X \neq U)} \rightarrow \Delta X(z_1) = \Delta X(z_2) = 0) \wedge T(z_1) > T(z_2) \rightarrow DU(z_1) \leq 0 \wedge DU(z_2) \geq 0$$

Das heißt, in einem zusammengesetzten System unter energetischer Isolation und mit der Einschränkung, daß Volumen und Mol-Zahlen konstant bleiben, verliert das System mit höherer Temperatur an Energie, während das System mit niedrigerer Temperatur an Energie gewinnt; d.h., die Energie "fließt" vom System mit der höheren Temperatur in das System mit niedrigerer Temperatur.

Beweis: Die Prämissen sind

$$(1) \Delta U(z_1 \otimes z_2) = 0$$

$$(2) \bigwedge_{X(X \neq S \wedge X \neq U)} \rightarrow \Delta X(z_1) = \Delta X(z_2) = 0$$

$$(3) T(z_1) > T(z_2)$$

Aus (3) folgt dann

$$(4) z_1 \otimes z_2 \notin [z_1 \otimes z_2]_1$$

Aus (1), (2), (4) und nach analogen Überlegungen zu denen in

Th 2 folgt, daß die Entropie in $z_1 \otimes z_2$ nicht abnehmen kann:

$$(5) \quad DS(z_1 \otimes z_2) \geq 0$$

Und aus dem Fundamentalgesetz D 6-(4), C 6 und (2) folgt

$$(6) \quad DS(z_1 \otimes z_2) = \frac{1}{T(z_1)} \cdot DU(z_1) + \frac{1}{T(z_2)} \cdot DU(z_2)$$

$$(7) \quad \left(\frac{1}{T(z_1)} - \frac{1}{T(z_2)} \right) \cdot DU(z_1) \geq 0 \quad \text{nach (5), (1), C 6}$$

$$(8) \quad \frac{1}{T(z_1)} < \frac{1}{T(z_2)} \quad \text{nach (3)}$$

$$(9) \quad \frac{1}{T(z_1)} - \frac{1}{T(z_2)} < 0 \quad . \quad \text{Also auch}$$

$$(10) \quad DU(z_1) \leq 0$$

$$(11) \quad DU(z_2) \geq 0 \quad \text{nach (1), C 6}$$

ERWEITERUNGEN DES STRUKTURKERNS

Das Gesetz von NERNST

Als erste Erweiterung des Strukturkerns dieser thermodynamischen Theorie führen wir das NERNSTsche Gesetz mit dem ihm entsprechenden Spezial-Constraint ein. (Gesetz und Constraint werden in den gewöhnlichen Darstellungen der Thermodynamik in einer einzigen Aussage zusammengefaßt.)

Es wird vielleicht als inadäquat erscheinen, daß der sog. "dritte Hauptsatz der Thermodynamik" (NERNSTs Gesetz) in dieser Rekonstruktion weder als Fundamentalgesetz noch als allgemeiner Constraint aufgefaßt wird, was den üblichen Darstellungen der Thermodynamik zu widersprechen scheint. In der Tat ist aber die Tragweite dieses Gesetzes (das eigentlich nur für Systeme mit sehr niedrigen Temperaturen eingeführt wurde) in dem Sinn beschränkt, daß ein System, von dem angenommen wird, daß es dieses Gesetz nicht erfüllt, nicht unbedingt aus dem Bereich der intendierten Anwendungen der Thermodynamik auszuschließen wäre. Das Verhalten der sog. idealen Gase bei niedrigen Temperaturen steht zum NERNSTschen Gesetz in Widerspruch (vgl. BUCHDAHL, [1966], S. 137-138), was keinen Thermodynamiker daran hindert, in vielen Fällen das Gesetz der idealen Gase anzuwenden.

Auch CALLEN hat bemerkt, daß NERNSTs Gesetz für den "harten Kern" der Theorie nicht unabdingbar ist. Die Annahme dieses Gesetzes für viele Anwendungen der Thermodynamik ist nicht nur überflüssig; anscheinend gibt es auch Fälle, die an der unbeschränkten Gültigkeit des NERNSTschen Gesetzes für niedrige Temperaturen überhaupt zweifeln lassen (vgl. CALLEN, [1960], S. 183-184, ferner BUCHDAHL, [1966], S. 110-112).

Historisch-dynamisch gesehen wurde NERNSTs Gesetz in einem ziemlich fortgeschrittenen Entwicklungsstadium der Thermodynamik postuliert: Man kann die Geburt des Kerns der Thermodynamik auf ca. 1850 datieren; erst 1906 formulierte NERNST sein Gesetz, und später wurde es noch von PLANCK modifiziert. Dies kann als zusätzliches Argument gelten für die Betrachtung des NERNSTschen Gesetzes als Erweiterung im Sinn von SNEED, wenn auch als "ziemlich allgemeine" Erweiterung — wie etwa das 3. NEWTONsche Gesetz in der klassischen Partikelmechanik.

Unsere formale Wiedergabe des Gesetzes beruht auf der von FALK in seinem Artikel von 1959 angegebenen verallgemeinerten Fassung (vgl. auch FALK & JUNG, [1959], S. 145). Dazu seien zwei vorbereitende Hilfsdefinitionen eingeführt. (Wir betrachten nur Systeme von Modellen der Theorie.)

$$\underline{D\ 15}: Z_{So} = \{z / z \in Z \wedge \bigwedge z'(z' \in Z \rightarrow S(z) \leq S(z'))\}$$

$$\underline{D\ 16}: Z_{Uo} = \{z / z \in Z \wedge \bigwedge z'(z' \in Z \rightarrow U(z) \leq U(z'))\}$$

$\underline{Z}_{So}$ bzw. $\underline{Z}_{Uo}$ enthalten also die Zustände mit minimaler Entropie bzw. mit minimaler Energie in einem vorgegebenen System $\underline{Z}$.

D 17: NERNSTsches Gesetz in der Fassung von FALK

NETG(x) gdw_{df}: Es gibt Z,V,I,N,P,G,U,S, so daß gilt

$$(1) \ x = \langle Z, V, I, N, P, G, U, S \rangle$$

$$(2) \ \text{ETG}(x)$$

$$(3) \ \emptyset \neq Z_{Uo} \subseteq Z_{So}$$

Ein System erfüllt das NERNSTsche Gesetz, wenn alle Zustände mit minimaler Energie zugleich Zustände mit minimaler Entropie sind.

Mit diesem Gesetz ist ein spezifischer Spezial-Constraint verknüpft:

$$\begin{aligned} \underline{C}_{\text{NETG}}: \bigwedge_{x, x', Z, Z', z, z'} (\text{NETG}(x) \wedge \text{NETG}(x') \wedge Z = \pi_1 x \wedge \\ Z' = \pi_1 x' \wedge z \in Z_{U0} \wedge z' \in Z'_{U0} \longrightarrow U_Z(z) = U_{Z'}(z') \\ \wedge S_Z(z) = S_{Z'}(z')) \end{aligned}$$

In Worten: Alle "minimalen" Zustände haben dieselben Werte von Energie und Entropie, die somit auf Null "normiert" werden können.

Als erste Erweiterung der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts haben wir somit

$$E_N^{\text{Th}} = \langle \hat{E}^{\text{Th}}, \hat{E}^{\text{S}}, \hat{r}^{\text{Th}}, \hat{E}^{\text{TG}}, \hat{C}^{\text{Th}}, \{\hat{E}^{\text{TG}}, \hat{\text{NETG}}\}, \hat{C}_{\text{NETG}}, \alpha_N \rangle$$

Ideale Gase

Das wohlbekannte Gesetz der idealen Gase ist eine davon völlig verschiedene Erweiterung der Theorie — mit ganz andersartigen Anwendungen: homogene Gase bei nicht-niedrigen Temperaturen.

D 18: Ideales Gasgesetz

IGETG(x) gdw_{df}: Es gibt $Z, V, i, N, P, G, U, S, z_0, g^S$, so daß gilt

$$(1) \quad x = \langle Z, V, \{i\}, N, P, G, U, S \rangle$$

$$(2) \quad \text{ETG}(x)$$

$$(3) \quad z_0 \in G \quad (1)$$

$$(4) \quad \text{Fkt}(g^S) \wedge D_I(g^S) \subseteq \mathbb{R} \wedge D_{II}(g^S) \subseteq \mathbb{R}, \text{ und} \\ g^S \text{ hat sonst dieselben Eigenschaften wie } \underline{f}^S \text{ in } \underline{D\ 6-(3)}$$

$$(5) \quad g^S\left(\frac{U(z_0)}{N(i, z_0)}\right) = 0 \wedge \bigwedge z(z \in G \longleftrightarrow S(z) = \frac{N(i, z)}{N(i, z_0)} \cdot S(z_0) \\ + N(i, z) \cdot g^S\left(\frac{U(z)}{N(i, z)}\right) + N(i, z) \cdot R \cdot \log_n\left(\frac{V(z)}{V(z_0)} \cdot \frac{N(i, z_0)}{N(i, z)}\right)) \\ \text{wobei } R = 1,986 \text{ kal/mol } ^\circ K.$$

Das eigentliche Gesetz, nämlich D 18-(5), besteht in einer Spezifizierung des Fundamentalgesetzes D 6-(4) in der entropischen Darstellung, mit der die $\underline{f}^S$ -Beziehung zwischen den unabhängigen extensiven Parametern $\underline{U}$, $\underline{V}$, $\underline{N}$ näher spezifiziert wird. Diese Spezifizierung ist aber nicht vollständig, da in D 18-(5) die Funktionsvariable $\underline{g}^S$ auftritt, welche das Verhältnis zwischen $\underline{U}$ und $\underline{N}$ nicht genau angibt. Für verschiedene Arten von idealen Gasen wird $\underline{g}^S$ eine unterschiedliche Funktion sein. Eine mögliche vollständige Spezifizierung der durch " $\underline{g}^S$ " angedeuteten Beziehung führt zu einer verschärften Erweiterung der Theorie, nämlich zum Gesetz der sog. monoatomischen idealen Gase. Dies werden wir weiter unten sehen.

Zuvor sei aber nachgewiesen, daß aus D 18-(5) die übliche Form des Gesetzes der idealen Gase, nämlich das sog. Gesetz von GAY-LUSSAC, folgt.

Th 4: Gesetz von GAY-LUSSAC

$$\bigwedge x; Z, V, i, N, P, G, U, S, z(x = \langle Z, V, \{i\}, N, P, G, U, S \rangle \wedge \text{IGETG}(x) \wedge$$

(1) $\underline{z}_0$ ist ein ausgezeichneter Eichungszustand.

$$z \in G \longrightarrow P(z) \cdot V(z) = N(i, z) \cdot R \cdot T(z)$$

Beweis: Aus der Annahme $IGETG(x) \wedge z \in G$ folgt zunächst, daß z die Bedingung (5) erfüllt. Andererseits gilt nach D 6-(5), D 7, Th 1

$$\frac{P(z)}{T(z)} = - \frac{-P(z)}{T(z)} = - \frac{D_V f^U(z)}{D_S f^U(z)}$$

Im Beweis von Th 1 hatten wir gesehen, daß

$$D_V f^U(z) = - \frac{D_V f^S(z)}{D_U f^S(z)}$$

Analog könnte man hier zeigen, daß

$$D_V f^S(z) = - \frac{D_V f^U(z)}{D_S f^U(z)}$$

$$\text{Also } \frac{P(z)}{T(z)} = D_V f^S(z)$$

Nach D 18-(5) ist aber

$$D_V f^S(z) = N(i, z) \cdot R \cdot D_V \log_n \left(\frac{V(z)}{V(z_0)} \cdot \frac{N(i, z_0)}{N(i, z)} \right) = N(i, z) \cdot R \cdot \frac{1}{V(z)}$$

$$\text{Somit haben wir } \frac{P(z)}{T(z)} = N(i, z) \cdot R \cdot \frac{1}{V(z)}$$

$$\text{Also } P(z) \cdot V(z) = N(i, z) \cdot R \cdot T(z)$$

Auch für das Gesetz der idealen Gase wird ein spezifischer Constraint aufgestellt.

$$\begin{aligned} \underline{C}_{IGETG}: \quad & \bigwedge x, x', z, z' (IGETG(x) \wedge IGETG(x') \wedge z = \pi_1 x \wedge \\ & z' = \pi_1 x' \wedge i_z = i_{z'} \longrightarrow g_z^S = g_{z'}^S) \end{aligned}$$

Das heißt, wenn zwei ideale Gase aus derselben chemischen Substanz bestehen, dann sind ihre $\underline{g}^S$ -Funktionen identisch — die mögliche Form der Spezifikation muß also für beide dieselbe sein.

Ein anderer erweiterter Strukturkern der Theorie wäre somit:

$$E_I^{Th} = \langle \hat{E}T, \hat{E}S, r^{Th}, \hat{E}TG, \hat{C}^{Th}, \{\hat{E}TG, I\hat{G}ETG\}, \hat{C}_{I\hat{G}ETG}, \alpha_I \rangle$$

Der nächste Schritt besteht in der expliziten Angabe der Funktion $\underline{g}^S$, die uns zu einem spezifischen Gesetz für monoatomische (d.h. aus einem einzigen chemischen Element bestehende) ideale Gase führt.

D 19: Monoatomisches ideales Gasgesetz

$MIGETG(x)$ gdw_{df}: Es gibt $Z, V, i, N, P, G, U, S, z_0, \underline{g}^S$, so daß gilt

$$(1) \quad x = \langle Z, V, \{i\}, N, P, G, U, S \rangle$$

$$(2) \quad I\hat{G}ETG(x)$$

$$(3) \quad \bigwedge z(z \in G \iff \underline{g}^S(\frac{U(z)}{N(i,z)}) = \frac{3}{2} \cdot R \cdot \log_n \frac{T(z)}{T(z_0)})$$

Durch einfache Berechnungen kann man aus D 19-(3) die explizite Form des Fundamentalgesetzes D 6-(4) für monoatomische ideale Gase folgern. Sie hat folgende Gestalt:

$$\bigwedge z(z \in G \iff S(z) = \frac{N(i,z)}{N(i,z_0)} \cdot S(z_0) + N(i,z) \cdot R \cdot \log_n \left[\left(\frac{U(z)}{U(z_0)} \right)^{3/2} \cdot \frac{V(z)}{V(z_0)} \cdot \left(\frac{N(i,z_0)}{N(i,z)} \right)^{5/2} \right]$$

Dieser Ausdruck ist also ein konkretes Beispiel für eine Funktion $\underline{f}^S$, d.h. eine Entropie-Determination.

Eine weitere, verschärfte Erweiterung des Strukturkerns der Theorie ist somit:

$$E_{IM}^{Th} = \langle \hat{E}T, \hat{E}S, r^{Th}, \hat{E}TG, \hat{C}^{Th}, \{ \hat{E}TG, \hat{I}G\hat{E}TG, \hat{M}I\hat{G}\hat{E}TG \}, \hat{C}_{IG\hat{E}TG}^{Th}, \alpha_{IM} \rangle$$

Das Verfahren der Hinzufügung von neuen Spezialgesetzen durch Spezifizierung der Funktionen $\underline{f}^U$ bzw. $\underline{f}^S$ (oder durch andere einschränkende Bedingungen) kann natürlich iteriert werden. Das Gesetz von VAN DER WAALS z.B. gewinnt man aus einer komplizierteren, von D 18-(5) verschiedenen Spezifizierung der Funktion $\underline{f}^S$.

Eine weitere Verschärfung der Theorie, die sich aus einer bestimmten direkten Erweiterung des Strukturkerns der Theorie ergibt, entspricht dem Gesetz von STEFAN für die Strahlung eines sog. "schwarzen Körpers" (Hohlraumstrahlung, "black-body radiation"). In diesem Fall hat man eine ziemlich einfache Entropie-Determination — da die einzig in Betracht kommenden Parameter Entropie, Energie und Volumen sind. Das Fundamentalgesetz würde hier die Form haben:

$$\bigwedge_{z(z \in G \longleftrightarrow S(z) = k \cdot U(z)^{3/4} \cdot V(z)^{1/4})},$$

wobei $\underline{k}$ eine Konstante ist (vgl. GILES, [1964], S. 118).

Daraus kann man leicht die gewöhnliche Form des Gesetzes von STEFAN ableiten:

$$\frac{U(z)}{V(z)} = k' \cdot T(z)^4$$

Aus diesen ziemlich einfachen Beispielen gewinnt man schon eine ziemlich klare Vorstellung von der Art und Weise, wie durch mehr oder weniger vollständige Spezifizierungen der Entropie- bzw. der Energie-Determination der Struktur-

kern der Theorie in verschiedenen Richtungen erweitert werden kann; diesen Richtungen entsprechen genau die gleiche Anzahl verschiedener Möglichkeiten, die mathematische Struktur der thermodynamischen Theorie auf die Systematisierung von einfachen Systemen anzuwenden.

Schlußbetrachtungen

Nachdem die einfache Thermodynamik des Gleichgewichts als einzelne physikalische Theorie im SNEEDschen Sinn aufgestellt worden ist, kann nun kurz überprüft werden, ob sie mit den im TTR postulierten allgemeinen Prinzipien in Einklang steht.

(a) Was den Zusammenhang zwischen Entropie, Energie, usw. einerseits und den Übergängen $\xRightarrow{1}$ andererseits betrifft, so kann dies durch die Betrachtung des Formalismus der Theorie allein nicht entschieden werden, denn die mathematische Struktur der Theorie enthält keinen Bezug auf jene Übergänge. Es ist aber plausibel anzunehmen, daß für mindestens einige Anwendungen der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts ein OBG angegeben werden kann, welches Übergangsrelationen enthält, die mit den thermodynamischen Funktionen übereinstimmen; d.h., daß diese Funktionen mit den operationellen Isolationen verknüpft werden können.

(b) Die Additivität von S und U bzgl. $\otimes$ (Prinzip 2 b), d))

ist im Constraint C 6 gefordert worden. Was die anderen Funktionen betrifft, so haben wir angenommen, daß ihre Additivität innerhalb der zugrundeliegenden Theorien festgesetzt worden ist. (Constraints werden nur theoretischen Funktionen auferlegt.)

(c) Die im 4. Prinzip geforderte Monotonie-Eigenschaft der thermodynamischen Koordinaten bzgl. S bzw. U ist in der Konstruktion der Entropie- bzw. Energie-Determination (f^S bzw. f^U) in der Axiomatisierung des Grundprädikats ETG enthalten.

(d) Im Grundprädikat (D 6-(2)) ist auch die dem allgemeinen 5. Prinzip entsprechende Bedingung enthalten, daß S, U, V und N die Koordinaten für jedes einfache System sind.

(e) Die Gleichgewichtsrelationen werden in der einfachen Thermodynamik des Gleichgewichts durch die intensiven Funktionen T, P, μ_i dargestellt. Es ist leicht einzusehen, daß eine Bedingung der Art $\underline{Y}(z_1) = \underline{Y}(z_2)$ den allgemeinen Bedingungen einer $\sim$ -Relation genügt, und daß die reduzierten Systeme $[z_1 \bar{\otimes} z_2]_Y$ auch die Eigenschaften der allgemeinen reduzierten Systeme $[z_1 \bar{\otimes} z_2]_{\sim}$ besitzen.

(f) Daß jeder Gleichgewichtsrelation eine extensive Funktion zugeordnet ist, wird hier in D 10 ausgedrückt. Schließlich ist gezeigt worden, daß das GIBBSsche Prinzip sich in seiner konkreten Form in C 8 exakt formulieren läßt.

LITERATURVERZEICHNIS

- BRIDGMAN, P.W.: The Nature of Thermodynamics. Cambridge, Mass., 1943.
- BUCHDAHL, H.A.: The Concepts of Classical Thermodynamics. Cambridge, 1966.
- BUNGE, M.: Foundations of Physics. Berlin-Heidelberg, 1967.
- CALLEN, H.B.: Thermodynamics. New York, 1960.
- CARNAP, R.: Philosophical Foundations of Physics (hrsg. v. M. GARDNER). New York-London, 1966.
- CARATHÉODORY, C.: "Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik". In: Math. Ann., 1909, 67.
- DUISTERMAAT, J.J.: "Energy and entropy as real morphisms for addition and order". In: Synthese, 1968, 18.
- EHRENFEST-AFANASSJEWA, T.: Die Grundlagen der Thermodynamik. Leiden, 1956.
- FALK, G.: "On the Third Law of Thermodynamics". In: The Physical Review, Vol. 115, 1959, I.
- FALK, G. & H. JUNG: Axiomatik der Thermodynamik. Im Handbuch der Physik, Bd. III/2 (hrsg. v. S. FLÜGGE), 1959.
- FONG, P.: Foundations of Thermodynamics. Oxford, 1963.
- GIBBS, J.W.: Collected Works, Volume I, Thermodynamics. New Haven, 1948.

GILES, R.: Mathematical Foundations of Thermodynamics.
New York, 1964.

HERMES, H.: Einführung in die Verbandstheorie. Berlin-
Göttingen-Heidelberg, 1955.

HORNIX, W.J.: "An Axiomatization of Classical Phenomenolo-
gical Thermodynamics". In: A Critical Review of Thermo-
dynamics (hrsg. v. E.B. STUART, B. GAL-OR, A.J. BRAINARD).
Baltimore, 1970.

KRANTZ, D.H., R.D. LUCE, P. SUPPES & A. TVERSKY: Foundations
of Measurement, Vol. I. New York, 1971.

LANDSBERG, P.T.: Thermodynamics. New York, 1961.

LUDWIG, G.: Deutung des Begriffs "physikalische Theorie"
und axiomatische Grundlegung der Hilbertraumstruktur der
Quantenmechanik durch Hauptsätze des Messens. Berlin-
Heidelberg, 1970.

MACH, E.: "Über die Definition der Masse". In: Carls Reper-
torium der Experimentalphysik, 4. München, 1868.

MACH, E.: Die Mechanik in ihrer Entwicklung, historisch-
kritisch dargestellt (9. Ausgabe). Leipzig, 1933.

MEIXNER, J.: "On the Foundations of Thermodynamics of Pro-
cesses". In: A Critical Review of Thermodynamics (hrsg.
v. E.B. STUART, B. GAL-OR, A.J. BRAINARD). Baltimore,
1970.

NAGEL, E.: The Structure of Science. New York, 1961.

PLANCK, M.: Vorlesungen über Thermodynamik (mit einem An-
hang von M. PÄSLER). Berlin, 1964.

- PRZEYCKI, M.: "A Set Theoretic Versus a Model Theoretic Approach to the Logical Structure of Physical Theories". In: Studia Logica, 1974, XXXIII, 1.
- PUTNAM, H.: "What Theories Are Not". In: Logic, Methodology and Philosophy of Science (hrsg. v. E. NAGEL, P. SUPPES, A. TARSKI). Stanford, 1962.
- ROBERTS, F.S. & R.D. LUCE: "Axiomatic Thermodynamics and Extensive Measurement". In: Synthese, 1968, 18.
- SNEED, J.D.: The Logical Structure of Mathematical Physics. Dordrecht, 1971.
- STEGMÜLLER, W.: Theorie und Erfahrung I. Berlin-Heidelberg, 1970.
- STEGMÜLLER, W.: Theorie und Erfahrung II (Theorienstrukturen und Theoriendynamik). Berlin-Heidelberg, 1973.
- TISZA, L.: Generalized Thermodynamics. Cambridge, Mass., 1966.
- TISZA, L.: "Thermodynamics in a State of Flux. A Search for New Foundations". In: A Critical Review of Thermodynamics (hrsg. v. E.B. STUART, B. GAL-OR, A.J. BRAINARD). Baltimore, 1970.

LEBENS LAUF

Am 26.10.1946 wurde ich, Carlos-Ulises Moulines, als Sohn von Lino Moulines und seiner Frau Otilia in Caracas, Venezuela, geboren.

Ich besuchte die Volksschule in Caracas, die Höhere Schule in Barcelona, Spanien, wo ich Juni 1964 das Abitur am Institut "Menéndez Pelayo" (Naturwiss. Gymnasium) machte.

Von 1965 bis 1967 studierte ich Physik an der Universität Barcelona; von 1966 bis 1971 studierte ich Philosophie im Hauptfach und Psychologie im Nebenfach an derselben Universität. Ich besuchte Vorlesungen und Seminare u.a. bei Prof. Dr. Vidal (Physik); Prof. Dr. Mosterín (Logik); Prof. Dr. Lledó, Prof. Dr. Gomá (Philosophie); Prof. Dr. Siguán (Psychologie).

Im Juni 1971 bestand ich das Diplom-Examen in Philosophie ("Licenciatura en Filosofía") mit dem Prädikat "einstimmig sehr gut". Im September 1971 erhielt ich den "außerordentlichen Preis" ("Premio extraordinario") in Philosophie.

Im Herbst 1971 erhielt ich ein DAAD-Stipendium zum Studium der Logik und Wissenschaftstheorie am Philosophischen Seminar II der Universität München. Seitdem habe ich Wissenschaftstheorie im Hauptfach, Philosophie und Geschichte der Naturwissenschaften in den Nebenfächern an der Universität München studiert. Ich besuchte Vorlesungen und Seminare u.a. bei Prof. Dr. Dr. Stegmüller, Prof. Dr. Käsbauer, Prof. Dr. Sneed, Dr. Essler (Wissenschaftstheorie, Logik, Philosophie), ferner bei Prof. Dr. Gericke, Dr. Hoppe (Geschichte der Naturwissenschaften).

